

CHARLES WINDSON ISIDORO HAMINIUK

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO E COLORIMÉTRICO
DE MISTURAS TERNÁRIAS E SISTEMAS PÉCTICOS DE POLPAS DE
MORANGO, AMORA-PRETA E FRAMBOESA**

Tese apresentada como requisito parcial à
obtenção do grau de Doutor em Tecnologia de
Alimentos ao Programa de Pós-Graduação em
Tecnologia de alimentos, setor de Tecnologia da
Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Profª Drª Maria Lucia Masson

Co-orientadora: Profª Drª Maria Rita Sierakowski

Co-orientadora: Profª Drª Ivanise G. Branco

CURITIBA

2007

DEDICATÓRIA

*A minha amada e querida esposa
Giselle, pelo seu apoio constante e
amor incondicional.*

For everything there is an appointed time, even a time for every affair under the heavens: a time for birth and a time to die; a time to plant and a time to uproot what was planted; a time to kill and a time to heal; a time to break down and a time to build; a time to weep and a time to laugh; a time to wail and a time to skip about; a time to throw stones away and a time to bring stones together; a time to embrace and a time to keep away from embracing; a time to seek and a time to give up as lost; a time to keep and a time to throw away; a time to rip apart and a time to sew together; a time to keep quiet and a time to speak; a time to love and a time to hate; a time for war and a time for peace.

Ecclesiastes 3:1-8

Para tudo há um tempo determinado, sim, há um tempo para todo o assunto debaixo dos céus: tempo para nascer e tempo para morrer; tempo para plantar e tempo para desarraigar o que se plantou; tempo para matar e tempo para curar; tempo para derrocar e tempo para construir; tempo para chorar e tempo para rir; tempo para lamentar e tempo para saltitar; tempo para lançar fora pedras e tempo para reunir pedras; tempo para abraçar e tempo para manter-se longe dos abraços; tempo para procurar e tempo para dar por perdido; tempo para guardar e tempo para lançar fora; tempo para rasgar e tempo para costurar; tempo para ficar quieto e tempo para falar; tempo para amar e tempo para odiar; tempo para guerra e tempo para paz

Eclesiastes 3:1-8

AGRADECIMENTOS

Eu gostaria de aproveitar esta oportunidade para expressar meus genuínos agradecimentos às seguintes pessoas:

- A Professora Maria Lucia Masson pela sua orientação, supervisão, ajuda e apoio demonstrados durante a realização deste trabalho. Agradeço por ter sempre me incentivado e me dado a oportunidade de ingressar nas atividades de pesquisa, pelos ensinamentos e companheirismo. Muito obrigado.
- A Professora Maria-Rita Sierakowski. Não tenho palavras para agradecer por ter me aceitado em seu laboratório e ter possibilitado o desenvolvimento dessa pesquisa. Muito obrigado professora por todas as orientações e dicas e por sempre estar disponível a me ouvir. Muito obrigado.
- A Professora Ivanise Guilherme Branco por ter aceitado em fazer parte desta pesquisa. Muito obrigado pelas orientações e pelos esclarecimentos durante o início deste trabalho
- Ao Professor José Raniere Mazile Bezerra Vidal por ter me incentivado desde o período de graduação a entrar na carreira acadêmica e por ser uma pessoa sempre positiva e disposta a ajudar.
- A todo o pessoal do Laboratório de Biopolímeros da Universidade Federal do Paraná, pelo convívio diário, ajuda, pelas risadas, almoços, festas e pelo maravilhoso tempo compartilhado. Muito obrigado Clayton, Cristiane, Francine, Neoli, Miryam, Milena, Tatiane, Jerry, Lucy, Sandra, Pablyana e o Doutor Nair Prasad.
- Ao secretário do PPGTA Paulo Roberto Krainski por toda a ajuda, pela sua competência e pelas boas conversas sempre no final das tardes.
- Aos colegas do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos da UFPR pela conversas e pelo tempo em que juntos compartilhamos, em especial um muito obrigado a Celso e Bogdan.
- A minha prima querida e doutoranda do PPGTA, Dayane Izidoro, por todo o seu apoio. O tempo que passamos juntos em Curitiba somente fortaleceu a nossa amizade e o carinho que temos um pelo outro. Muito obrigado.
- Ao Professor Renato João Sossela de Freitas por todos os ensinamentos e pelas conversas agradáveis durante a realização do mestrado e doutorado.

- A todos os bibliotecários da Biblioteca de Ciência e Tecnologia da UFPR por toda a ajuda e boas risadas.
- A minha família por todo apoio, carinho e atenção que foram dedicados a mim durante a minha vida pessoal e profissional. Muito obrigado aos meus pais Rafael e Maria Helena por toda a educação e amor.
- Aos meus tios Marcos, Marisol, Carmem e Celso por toda a ajuda.
- A Bernadete e Nereu Malaquias por toda a ajuda e apoio. Agradeço do fundo do coração pelo excelente exemplo e pelo tempo em que estivemos juntos.
- A Arlete e Celina por serem pessoas que sempre torceram e acreditaram em mim.
- A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo auxílio financeiro durante o período de mestrado e doutorado.
- A todos aqueles que direta ou indiretamente participaram da elaboração deste trabalho e principalmente a Deus, que me permitiu a concretização de mais uma etapa da minha vida.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 JUSTIFICATIVAS	2
1.2. OBJETIVO PRINCIPAL	2
1.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. A POLPA DE FRUTA.....	4
2.1.1. <i>Morango</i>	4
2.1.2. <i>Amora-Preta</i>	6
2.1.3. <i>Framboesa</i>	8
2.2. PECTINA.....	9
2.2.1. <i>História</i>	9
2.2.2. <i>Localização</i>	10
2.2.3. <i>Estrutura</i>	10
2.2.4. <i>Pectinas comerciais</i>	11
2.2.4.1. <i>Classificação das pectinas comerciais</i>	11
2.2.5. <i>O uso das pectinas em produtos alimentícios e bebidas</i>	12
2.3. REOLOGIA.....	13
2.3.1. <i>Propriedades dos fluidos</i>	14
2.3.2. <i>Fluidos Newtonianos e não-Newtonianos</i>	17
2.3.3. <i>Fluidos pseudoplásticos</i>	19
2.3.4. <i>Fluidos dilatantes</i>	19
2.3.6. <i>Tixotropia e reopexia – fluidos dependentes do tempo</i>	20
2.3.7. <i>Comportamento viscoelástico</i>	21
2.3.8. <i>Modelando o comportamento reológico de fluidos</i>	26
2.3.9. <i>Medidas Reológicas</i>	30
2.4. FUNDAMENTOS DA COLORIMETRIA	38
2.4.1. <i>A cor na indústria de alimentos</i>	38
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	43
3.1. POLPAS DE FRUTAS VERMELHAS	43
3.1.1. <i>Análises físico-químicas das polpas de frutas vermelhas (integral e centrifugada)</i>	43
3.2. EXTRAÇÃO DAS PECTINAS	43
3.2.1. <i>Conteúdo de ácido galacturônico das pectinas extraídas</i>	43
3.2.2. <i>Grau de esterificação das pectinas</i>	44

3.2.3. Determinação da massa molecular média (M_w)	44
3.2.4. Preparação dos sistemas pécticos	45
3.3. MEDIDAS REOLÓGICAS.....	45
3.3.1. Amostras	45
3.3.2. Análises reológicas da polpa integral e centrifugada – Regime não-oscilatório	46
3.3.3. Análises reológicas dos sistemas pécticos – Regime oscilatório	47
3.3.4. Análises reológicas dos sistemas pécticos – Regime oscilatório (varredura de temperatura e tempo).	48
3.4. FORMULAÇÃO E DELINEAMENTO EXPERIMENTAL.....	48
3.5. ANÁLISE COLORIMÉTRIA DAS MISTURAS TERNÁRIAS DA POLPA INTEGRAL.	50
3.6. ANÁLISE ESTATÍSTICA	51
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1. CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA	52
4.2. COMPORTAMENTO REOLÓGICO	53
4.2.1. Reologia não-oscilatória – curvas de fluxo (Polpas integrais)	53
4.2.2. Reologia não-oscilatória – diagramas ternários à 20°C (Polpas integrais)	62
4.2.3. Reologia não-oscilatória – diagramas ternários à 60°C (Polpas integrais)	71
4.2.4. Reologia não-oscilatória – curvas de fluxo (Polpas centrifugadas)	80
4.2.5. Reologia não-oscilatória – diagramas ternários à 20°C (Polpas centrifugadas)	85
4.2.6. Reologia não-oscilatória – diagramas ternários à 60°C (Polpas centrifugadas)	89
4.2.7. Análises reológicas dos sistemas pécticos – Regime oscilatório	94
5. CONCLUSÃO.....	106
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	108
REFERÊNCIAS.....	109
APÊNDICE	119
PUBLICAÇÕES.....	123

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 COMPOSIÇÃO FÍSICO-QUÍMICA MORANGO VARIEDADE CHANDLER...	6
TABELA 2.2. COMPOSIÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA POLPA INTEGRAL DE AMORA- PRETA	8
TABELA 2. 3. CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DE CULTIVARES ESPANHÓIS DE FRAMBOESA	9
TABELA 2.4. TAXAS DE CISALHAMENTO TÍPICAS PARA PROCESSOS	17
TABELA 3.1. DELINEAMENTO SIMPLEX-CENTRÓIDE EXPANDIDO DE 10 TRATAMENTOS PARA AS MISTURAS DE POLPAS MORANGO, AMORA-PRETA E FRAMBOESA.....	49
TABELA 4.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS POLPAS INTEGRAIS E CENTRIFUGADAS DAS POLPAS DE FRUTAS VERMELHAS.....	52
TABELA 4.2. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICA DAS PECTINAS EXTRAÍDAS DAS POLPAS DE MORANGO, AMORA-PRETA E FRAMBOESA.	53
TABELA 4.3. DELINEAMENTO SIMPLEX-CENTROIDE EXPANDIDO DE 10 TRATAMENTOS PARA AS MISTURAS DAS POLPAS DE MORANGO, FRAMBOESA E AMORA-PRETA.....	56
TABELA 4.4. DELINEAMENTO SIMPLEX-CENTROIDE EXPANDIDO DE 10 TRATAMENTOS PARA AS MISTURAS DAS POLPAS DE MORANGO, FRAMBOESA E AMORA-PRETA.....	57
TABELA 4.5. ESTIMATIVAS DOS COEFICIENTES [#] PARA O ÍNDICE DE COMPORTAMENTO DO FLUIDO (N) PARA A TEMPERATURA DE 20°C.....	62
TABELA 4.6. ANÁLISE DE VARIÂNCIA [#] PARA O ÍNDICE DE COMPORTAMENTO DO FLUIDO (N) NA TEMPERATURA DE 20°C.....	63
TABELA 4.7. ESTIMATIVAS DOS COEFICIENTES [#] PARA O COEFICIENTE DE CONSISTÊNCIA DO FLUIDO (K) PARA A TEMPERATURA DE 20°C.....	64

TABELA 4.8. ANÁLISE DE VARIÂNCIA [#] PARA O COEFICIENTE DE CONSISTÊNCIA (K) NA TEMPERATURA DE 20°C	66
TABELA 4.9. ESTIMATIVAS DOS COEFICIENTES [#] PARA A TENSÃO INICIAL (τ_o) PARA A TEMPERATURA DE 20°C.....	67
TABELA 4.10. ANÁLISE DE VARIÂNCIA [#] PARA A TENSÃO INICIAL (τ_o) NA TEMPERATURA DE 20°C.....	68
TABELA 4.11. ESTIMATIVAS DOS COEFICIENTES [#] PARA A VISCOSIDADE APARENTE (η_{AP}) PARA A TEMPERATURA DE 20°C.	69
TABELA 4.12. ANÁLISE DE VARIÂNCIA [#] PARA A η_{AP} NA TEMPERATURA DE 20°C....	70
TABELA 4.13. ANÁLISE DE VARIÂNCIA [#] PARA O ÍNDICE DE COMPORTAMENTO DO FLUIDO (N) NA TEMPERATURA DE 60°C	71
TABELA 4.14. ESTIMATIVAS DOS COEFICIENTES [#] PARA O ÍNDICE DE COMPORTAMENTO DO FLUIDO (N) PARA A TEMPERATURA DE 60°C.....	72
TABELA 4.15. ESTIMATIVAS DOS COEFICIENTES [#] PARA O COEFICIENTE DE CONSISTÊNCIA DO FLUIDO (K) PARA A TEMPERATURA DE 60°C.....	73
TABELA 4.16. ANÁLISE DE VARIÂNCIA [#] PARA A TENSÃO INICIAL (τ_o) NA TEMPERATURA DE 60°C.....	77
TABELA 4.17. ESTIMATIVAS DOS COEFICIENTES [#] PARA A VISCOSIDADE APARENTE (η_{AP}) PARA A TEMPERATURA DE 60°C.	79
TABELA 4.18. ANÁLISE DE VARIÂNCIA [#] PARA A VISCOSIDADE APARENTE (η_{AP}) NA TEMPERATURA DE 60°C.....	80
TABELA 4.19. DELINEAMENTO SIMPLEX-CENTROIDE EXPANDIDO DE 10 TRATAMENTOS PARA AS MISTURAS DAS POLPAS DE MORANGO, FRAMBOESA E AMORA-PRETA NA FORMA CENTRIFUGADA.	83

TABELA 4.20. DELINEAMENTO SIMPLEX-CENTROIDE EXPANDIDO DE 10 TRATAMENTOS PARA AS MISTURAS DAS POLPAS DE MORANGO, FRAMBOESA E AMORA-PRETA NA FORMA CENTRIFUGADA.	83
TABELA 4.21. ESTIMATIVAS DOS COEFICIENTES [#] PARA A TENSÃO INICIAL (K_C) PARA A TEMPERATURA DE 20°C	85
TABELA 4.22. ANÁLISE DE VARIÂNCIA [#] PARA A TENSÃO INICIAL (K_{OC}) NA TEMPERATURA DE 20°C	86
TABELA 4.23. ESTIMATIVAS DOS COEFICIENTES [#] PARA A VISCOSIDADE PLÁSTICA (K_C) PARA A TEMPERATURA DE 20°C.	87
TABELA 4.24. ANÁLISE DE VARIÂNCIA [#] PARA A VISCOSIDADE PLÁSTICA DE CASSON (K_C) NA TEMPERATURA DE 20°C	89
TABELA 4.25. ESTIMATIVAS DOS COEFICIENTES [#] PARA A TENSÃO INICIAL (K_{OC}) PARA A TEMPERATURA DE 60°C	90
TABELA 4.26. ANÁLISE DE VARIÂNCIA [#] PARA A TENSÃO INICIAL (K_{OC}) NA TEMPERATURA DE 60°C	91
TABELA 4.27. ESTIMATIVAS DOS COEFICIENTES [#] PARA A VISCOSIDADE PLÁSTICA DE CASSON (K_C) PARA A TEMPERATURA DE 60°C	92
TABELA 4.28. ANÁLISE DE VARIÂNCIA [#] PARA A VISCOSIDADE PLÁSTICA DE CASSON (K_C) NA TEMPERATURA DE 60°C	93
TABELA 4.29. VARIAÇÃO TOTAL DAS CORES DAS MISTURAS TERNÁRIAS COM O TRATAMENTO TÉRMICO.....	104

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1. MORANGUEIRO (A) E O MORANGO (B).....	5
FIGURA 2.2. AMOREIRA (A) E AMORA-PRETA (B)	7
FIGURA 2.3 FRAMBOESEIRA (A) E FRAMBOESA (B).....	8
FIGURA 2.4. UNIDADE DO ÁCIDO α -D-GALACTURÔNICO.	10
FIGURA 2.5. REPRESENTAÇÃO DE DIFERENTES POTENCIAIS SUBSTITUINTES PRESENTES NAS PECTINAS COMERCIAIS (ÉSTER-METIL, GRUPO AMIDA E GRUPO ACETIL, RESPECTIVAMENTE).....	11
FIGURA 2.6. MODELO DE PLACA PARALELA.....	15
FIGURA 2.7. CURVA DE FLUXO PARA UM FLUIDO NEWTONIANO	16
FIGURA 2.8. CURVAS DE FLUXO PARA OS FLUIDOS NÃO-NEWTONIANOS	18
FIGURA 2.9. DISPERSÕES EM REPOUSO E ESCOANDO ATRAVÉS DE UM TUBO ...	19
FIGURA 2.10. COMPORTAMENTO TIXOTRÓPICO OBSERVADO EM CURVAS DE TORQUE DESCENDENTE.	21
FIGURA 2.11. A DIFERENÇA DA RESPOSTA AO CISALHAMENTO DE FLUIDOS VISCOSOS E VISCOELÁSTICOS.....	22
FIGURA 2.12. RESPOSTA TÍPICA DE UMA VARREDURA DE DEFORMAÇÃO OU TENSÃO MOSTRANDO A REGIÃO VISCOELÁSTICA LINEAR DEFINIDA PELO VALOR CRÍTICO DO PARÂMETRO DE VARREDURA	25
FIGURA 2.13. REOGRAMA DO COMPORTAMENTO PSEUDOPLÁSTICO IDEAL.....	28
FIGURA 2.14. EQUIPAMENTOS REOLÓGICOS COMUNS DIVIDIDOS EM DUAS PRINCIPAIS CATEGORIAS	31
FIGURA 2.15. DOIS TIPOS DE VISCOSÍMETROS CAPILARES (TUBO – U)	32
FIGURA 2.16. VISCOSÍMETRO CAPILAR DE ALTA PRESSÃO	33

FIGURA 2.17. ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DO REÔMETRO ROTACIONAL TIPO SEARLE (DA ESQUERDA PARA DIREITA - CILINDRO CONCÊNTRICO, CONE-PLACA E PLACA-PLACA).....	34
FIGURA 2.18. ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DO REÔMETRO ROTACIONAL TIPO COUETTE (DA ESQUERDA PARA DIREITA - CILINDRO CONCÊNTRICO, CONE-PLACA E PLACA-PLACA).....	35
FIGURA 2.19. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO REÔMETRO DE CILINDRO CONCÊNTRICO (TIPO SEARLE)	36
FIGURA 2.20. SISTEMA CONE-PLACA COM O CONE CORTADO	37
FIGURA 2.21. SISTEMA DE PLACAS PARALELAS.....	38
FIGURA 2. 22. O SIGNIFICADO GEOMÉTRICO DAS COORDENADAS L^* , A^* , B^* , H^0 E C^*	40
FIGURA 2. 23. DIAGRAMA DE CÁLCULO DE ΔE^* NO DIAGRAMA CIELAB	41
FIGURA 2. 24. REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DE DOIS ESTÍMULOS NO ESPAÇO L^* A^* B^*	41
FIGURA 3.1. POLPAS DE FRUTAS VERMELHAS. DA ESQUERDA PARA DIREITA, MORANGO, FRAMBOESA E AMORA-PRETA	45
FIGURA 3.2. RÊOMETRO, BANHO TERMOSTÁTICO E SENSORES DE MEDIDAS UTILIZADOS NESTE TRABALHO.....	46
FIGURA 3.3. COLORÍMETRO HUNTERLAB MINISCAN XE PLUS.....	50
FIGURA 4.1. CURVAS DE FLUXO DAS MISTURAS TERNÁRIAS DE MORANGO, FRAMBOESA E AMORA-PRETA AJUSTADAS PELO MODELO DE HERSCHEL-BULKLEY NA TEMPERATURA DE 20°C. SENSOR DE MEDIDA PPH35 COM ABERTURA 1,5MM.	54
FIGURA 4.2 CURVAS DE FLUXO DAS MISTURAS TERNÁRIAS DE MORANGO, FRAMBOESA E AMORA-PRETA AJUSTADAS PELO MODELO DE HERSCHEL-	

BULKLEY NA TEMPERATURA DE 60°C. SENSOR DE MEDIDA PPH35 COM ABERTURA 1,5MM.	55
FIGURA 4.3. EFEITO DA TEMPERATURA NO ÍNDICE DE COMPORTAMENTO NAS MISTURAS TERNÁRIAS COMPOSTA POR POLPAS DE MORANGO, FRAMBOESA E AMORA-PRETA. X'1 – MORANGO, X'2 – AMORA-PRETA E X'3 - FRAMBOESA	58
FIGURA 4.4. EFEITO DA TEMPERATURA NO COEFICIENTE DE CONSISTÊNCIA NAS MISTURAS TERNÁRIAS COMPOSTA POR POLPAS DE MORANGO, FRAMBOESA E AMORA-PRETA. X'1 – MORANGO, X'2 – AMORA-PRETA E X'3 - FRAMBOESA	59
FIGURA 4.5. EFEITO DA TEMPERATURA NA TENSÃO INICIAL NAS MISTURAS TERNÁRIAS COMPOSTA POR POLPAS DE MORANGO, FRAMBOESA E AMORA-PRETA. X'1 – MORANGO, X'2 – AMORA-PRETA E X'3 - FRAMBOESA	59
FIGURA 4.6. EFEITO DA TEMPERATURA NA VISCOSIDADE APARENTE NAS MISTURAS TERNÁRIAS COMPOSTA POR POLPAS DE MORANGO, FRAMBOESA E AMORA-PRETA.	60
FIGURA 4.7. EFEITO DA TEMPERATURA NA VISCOSIDADE APARENTE DAS POLPAS DE FRUTAS VERMELHAS INTEGRAIS AJUSTADAS PELA EQUAÇÃO DE ARRHENIUS. (A) MORANGO, (B) FRAMBOESA E (C) AMORA-PRETA. DADOS DE η_{AP} PROVENIENTES DO AJUSTE PELO MODELO DE HERSCHEL-BULKLEY.	61
FIGURA 4.8. GRÁFICO DE PARETO PARA O ÍNDICE DE COMPORTAMENTO (N) NA TEMPERATURA DE 20°C	62
FIGURA 4.9. DIAGRAMA TERNÁRIO PARA ÍNDICE DE COMPORTAMENTO (N) NA TEMPERATURA DE 20°C AJUSTADO PELO MODELO CÚBICO ESPECIAL.	64
FIGURA 4.10. GRÁFICO DE PARETO PARA O COEFICIENTE DE CONSISTÊNCIA (K) NA TEMPERATURA DE 20°C.	65
FIGURA 4.11. DIAGRAMA TERNÁRIO PARA O COEFICIENTE DA CONSISTÊNCIA (K) NA TEMPERATURA DE 20°C AJUSTADO PELO MODELO CÚBICO ESPECIAL...	65

FIGURA 4.12. GRÁFICO DE PARETO PARA A TENSÃO INICIAL (τ_0) NA TEMPERATURA DE 20°C.....	67
FIGURA 4.13. DIAGRAMA TERNÁRIO PARA A TENSÃO INICIAL (τ_0) NA TEMPERATURA DE 20°C AJUSTADO PELO MODELO QUADRÁTICO.....	68
FIGURA 4.14. GRÁFICO DE PARETO PARA A VISCOSIDADE APARENTE (η_{AP}) NA TEMPERATURA DE 20°C OBTIDA A 100s ⁻¹	69
FIGURA 4.15. DIAGRAMA TERNÁRIO PARA A VISCOSIDADE APARENTE (η_{AP}) CALCULADA A 100s ⁻¹ NA TEMPERATURA DE 20°C AJUSTADO PELO MODELO QUADRÁTICO.....	70
FIGURA 4.16. GRÁFICO DE PARETO PARA O ÍNDICE DE COMPORTAMENTO (n) NA TEMPERATURA DE 60°C.....	72
FIGURA 4.17. DIAGRAMA TERNÁRIO PARA O ÍNDICE DE COMPORTAMENTO (n) NA TEMPERATURA DE 60°C AJUSTADO PELO MODELO QUADRÁTICO.....	73
FIGURA 4.18. GRÁFICO DE PARETO PARA O COEFICIENTE DE CONSISTÊNCIA (K) NA TEMPERATURA DE 60°C	74
FIGURA 4.19. DIAGRAMA TERNÁRIO PARA COEFICIENTE DE CONSISTÊNCIA (K) NA TEMPERATURA DE 60°C AJUSTADO PELO MODELO CÚBICO.....	75
FIGURA 4.20. GRÁFICO DE PARETO PARA A TENSÃO INICIAL (τ_0) NA TEMPERATURA DE 60°C.....	76
FIGURA 4.21. DIAGRAMA TERNÁRIO PARA A TENSÃO INICIAL (τ_0) NA TEMPERATURA DE 60°C AJUSTADO PELO MODELO CÚBICO ESPECIAL.	78
FIGURA 4.22. DIAGRAMA TERNÁRIO PARA A VISCOSIDADE APARENTE (η_{AP}) NA TEMPERATURA DE 60°C AJUSTADO PELO MODELO CÚBICO ESPECIAL	78
FIGURA 4.23. GRÁFICO DE PARETO PARA A VISCOSIDADE APARENTE (η_{AP}) NA TEMPERATURA DE 60°C.....	79

FIGURA 4.24. CURVAS DE FLUXO DAS MISTURAS TERNÁRIAS FORMULADAS COM POLPAS CENTRIFUGADAS DE MORANGO, FRAMBOESA E AMORA-PRETA AJUSTADAS PELO MODELO DE CASSON NA TEMPERATURA DE 20°C. SENSOR DE MEDIDA C-60/2° TI, COM ABERTURA DE 100µm.....	81
FIGURA 4.25. CURVAS DE FLUXO DAS MISTURAS TERNÁRIAS FORMULADAS COM POLPAS CENTRIFUGADAS DE MORANGO, FRAMBOESA E AMORA-PRETA AJUSTADAS PELO MODELO DE CASSON NA TEMPERATURA DE 60°C. SENSOR DE MEDIDA C-60/2° TI, COM ABERTURA DE 100µm.....	81
FIGURA 4.26. EFEITO DA TEMPERATURA NA TENSÃO INICIAL NAS MISTURAS TERNÁRIAS (POLPAS CENTRIFUGADAS) COMPOSTA POR MORANGO, FRAMBOESA E AMORA-PRETA.....	84
FIGURA 4.27. EFEITO DA TEMPERATURA NA VISCOSIDADE PLÁSTICA DE CASSON NAS MISTURAS TERNÁRIAS (POLPAS CENTRIFUGADAS) COMPOSTA POR MORANGO, FRAMBOESA E AMORA-PRETA.	84
FIGURA 4.28. GRÁFICO DE PARETO PARA A TENSÃO INICIAL OBTIDA PELO MODELO DE CASSON (K_{oc}) NA TEMPERATURA DE 20°C.....	86
FIGURA 4.29. DIAGRAMA TERNÁRIO PARA A TENSÃO INICIAL (K_{oc}) NA TEMPERATURA DE 20°C AJUSTADO PELO MODELO CÚBICO ESPECIAL	87
FIGURA 4.30. GRÁFICO DE PARETO PARA A VISCOSIDADE PLÁSTICA DE CASSON (K_c) NA TEMPERATURA DE 20°C	88
FIGURA 4.31. DIAGRAMA TERNÁRIO PARA A VISCOSIDADE PLÁSTICA DE CASSON (K_c) NA TEMPERATURA DE 20°C AJUSTADO PELO MODELO CÚBICO ESPECIAL.....	89
FIGURA 4.32. GRÁFICO DE PARETO PARA A TENSÃO INICIAL (K_{oc}) NA TEMPERATURA DE 60°C.....	90

FIGURA 4.33. DIAGRAMA TERNÁRIO PARA A TENSÃO INICIAL (K_{oc}) NA TEMPERATURA DE 60°C AJUSTADO PELO MODELO QUADRÁTICO.....	91
FIGURA 4.34. GRÁFICO DE PARETO PARA A VISCOSIDADE PLÁSTICA DE CASSON (K_c) NA TEMPERATURA DE 60°C	92
FIGURA 4.35. DIAGRAMA TERNÁRIO PARA A VISCOSIDADE PLÁSTICA DE CASSON (K_c) NA TEMPERATURA DE 60°C AJUSTADO PELO MODELO QUADRÁTICO	94
FIGURA 4.36. REGIÃO VISCOELASTICA PARA O SISTEMA PÉCTICO DE MORANGO (10 PA) NA TEMPERATURA DE 20°C.SENSOR DE MEDIDA C-60/2° TI, COM ABERTURA DE 100 μ m.....	95
FIGURA 4.37. REGIÃO VISCOELASTICA PARA O SISTEMA PÉCTICO DE AMORA-PRETA (1 PA) NA TEMPERATURA DE 20°C (1 PA). SISTEMA DE MEDIDA C-60/2° TI, COM ABERTURA DE 100 μ m.....	95
FIGURA 4.38. REGIÃO VISCOELASTICA PARA O SISTEMA PÉCTICO DE FRAMBOESA (1 PA) NA TEMPERATURA DE 20°C (1 PA). SISTEMA DE MEDIDA C-60/2° TI, COM ABERTURA DE 100 μ m.....	96
FIGURA 4.39. VARREDURA DE FREQUÊNCIA A 20°C DOS SISTEMAS PÉCTICOS (5% m/v). G' (MÓDULO DE ARMAZENAMENTO) E G'' (MÓDULO DE PERDA). SPM – SISTEMA PÉCTICO DE MORANGO; SPA – SISTEMA PÉCTICO DE AMORA-PRETA; GPF – SISTEMA PÉCTICO DE FRAMBOESA. SENSOR DE MEDIDA C-60/2° TI, COM ABERTURA DE 100 μ m.....	97
FIGURA 4.40. GRÁFICO DE COX-MERZ PARA OS GÉIS PÉCTICOS A 20°C (5% m/v). η^* - VISCOSIDADE DINÂMICA COMPLEXA; η_{AP} – VISCOSIDADE APARENTE DE CISALHAMENTO. GPM (GEL PÉCTICO DE MORANGO); GPF (GEL PÉCTICO DE FRAMBOESA) E GPA (GEL PÉCTICO DE AMORA-PRETA).....	98

FIGURA 4.41. EFEITO DA TEMPERATURA NOS GÉIS PÉCTICOS (5% m/v) DE MORANGO (A), AMORA-PRETA (B) E FRAMBOESA (C). FREQUÊNCIA DE 1Hz E UMA DEFORMAÇÃO DE 5%	100
FIGURA 4.42. EFEITO DO TEMPO DE CISALHAMENTO NOS GÉIS PÉCTICOS (5% m/v) DE MORANGO (A), AMORA-PRETA (B) E FRAMBOESA (C). FREQUÊNCIA DE 1HZ E UMA DEFORMAÇÃO DE 5%.....	101
FIGURA 4.43. EFEITO DA TEMPERATURA NAS MISTURAS TERNÁRIAS COM POLPAS INTEGRAIS DE FRUTAS VERMELHAS – COR L*	102
FIGURA 4.44. EFEITO DA TEMPERATURA NAS MISTURAS TERNÁRIAS COM POLPAS INTEGRAIS DE FRUTAS VERMELHAS – COR A*	103
FIGURA 4.45. EFEITO DA TEMPERATURA NAS MISTURAS TERNÁRIAS COM POLPAS INTEGRAIS DE FRUTAS VERMELHAS – COR B*	103
FIGURA 4.46. SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA A VARIAÇÃO TOTAL DA COR PARA AS MISTURAS TERNÁRIAS DE POLPAS DE FRUTAS VERMELHAS.....	105

LISTA DE ABREVIATURAS E UNIDADES

a*	-	Cromaticidade do verde (-) ao vermelho (+)
A	-	Área
A, b	-	Constantes empíricas
AOAC	-	Association of Official Analytical Chemists
APGCE	-	Área dos picos dos grupos carboxílicos esterificados
APGCNE	-	Área dos picos dos grupos carboxílicos não-esterificados
b*	-	cromaticidade do azul (-) ao amarelo (+)
C	-	Concentração
C*	-	Croma
CIE	-	Commision Internationale de L'Eclairage
COO – R	-	Grupos éster carboxílicos
COO –	-	Grupos não-éster carboxílico
dv	-	Derivada da velocidade
dy	-	Derivada do deslocamento
D	-	Diâmetro interno do tubo
DE	-	Grau de esterificação
E _a	-	Energia de ativação
F	-	Força
FTIR	-	Fourier Transform Infrared
G	-	Módulo
G'	-	Módulo de armazenamento ou elástico
G''	-	Módulo de perda ou viscoso
G'γ ₀	-	Componente da tensão na fase com a deformação
G''γ ₀	-	Componente da tensão 90° fora da fase
G*	-	Módulo complexo (mPa.s)
GalA	-	Ácido Galacturônico
GPM	-	Gel Pécico de Morango
GPA	-	Gel Pécico de Amora-Preta
GPF	-	Gel Pécico de Framboesa
h°	-	Tonalidade
Hz	-	Hertz
J*	-	Compliança complexa
J'	-	Compliança armazenada
J''	-	Módulo de perda da compliança
J	-	Joule
K	-	Coeficiente de consistência (Pa.s ⁿ)

K	-	Kelvin
K_{oc}	-	Tensão inicial obtida pelo modelo de Casson
K_c	-	Viscosidade plásticas de Casson (mPa.s)
K_M	-	Coeficiente de consistência obtido pelo modelo de Mizrahi-Berk (Pa.s ⁿ)
K_{oM}	-	Raíz quadrada da tensão inicial (Pa)
K, a	-	Constantes da equação de Mark-Houwink-Sakurada
L^*	-	Luminosidade
L	-	Comprimento
M1	-	Tempo 1 (s)
M2	-	Tempo 2 (s)
M_w	-	Massa molecular média
m/v	-	massa por volume
MSR	-	Metodologia de superfície de resposta
n	-	Índice de comportamento
N	-	Newton
Pa	-	Pascal
Q	-	Vazão
R	-	Raio
R	-	Constante universal dos gases
R_a	-	Raio do rotor
R_i	-	Raio do cilindro de medida (Bob)
R_C	-	Raio externo do cone
R_T	-	Raio do corte
R_λ	-	Radiância do objeto
R^2	-	Coeficiente de determinação
RIA	-	Resíduo insolúvel em álcool
rpm	-	Rotações por minuto
s ⁻¹	-	Segundos recíprocos
S_λ	-	Potência do iluminante
SPM	-	Sistema péctico de morango
SPA	-	Sistema péctico de amora-preta
SPF	-	Sistema péctico de framboesa
$\tan \alpha$	-	Tangente de alfa
$\tan \delta$	-	Tangente de delta
V_{max}	-	Velocidade máxima
V_{min}	-	Velocidade mínima
X	-	Proporção das polpas
X_λ	-	Funções do observador

$X'1$	-	Fração de morango
$X'2$	-	Fração de amora-preta
$X'3$	-	Fração de framboesa
Y	-	Variável reológica
α	-	Ângulo do cone
β	-	Coeficiente gerado pela regressão múltipla
τ	-	Tensão de cisalhamento (Pa)
τ_o	-	Tensão inicial (Pa)
γ	-	Taxa de cisalhamento (s^{-1})
η	-	Viscosidade newtoniana (mPa.s)
μ	-	Viscosidade newtoniana (mPa.s)
σ	-	Tensão de cisalhamento em regime oscilatório
ω	-	Frequência
δ	-	Mudança de fase ou fase lag
η_{ap}	-	Viscosidade aparente (mPa.s)
η^*	-	Viscosidade complexa
η'	-	Viscosidade dinâmica
η''	-	Componente fora da fase da viscosidade complexa, J^* ,
η_{∞}	-	Viscosidade limite a uma taxa de cisalhamento infinita
η_p	-	Viscosidade plástica de Bingham (mPa.s)
η_o	-	Fator pré-exponencial
η_r	-	Viscosidade relativa
$[\eta]$	-	Viscosidade intrínseca
Δp	-	Queda de pressão ao longo de L
Ω	-	Velocidade do rotor
ΔE^*	-	Variação total da cor
μm	-	Micrômetro
χ^2	-	Chi-quadrado

RESUMO

Nesta tese foram estudadas as misturas ternárias de polpas de frutas vermelhas na forma integral e centrifugada, em duas diferentes temperaturas de interesse em processos industriais na indústria de alimentos, usando análises reológicas em regime não oscilatório e a metodologia de superfície de resposta (MSR) para a modelagem e obtenção das equações preditivas. Para o ajuste dos dados reológicos foram utilizados dois modelos reológicos de ampla aplicação na indústria de alimentos: o de Herschel-Bulkley (três parâmetros), para as misturas com as polpas integrais e o Casson (dois parâmetros) para as misturas com as polpas centrifugadas. Todas as misturas ternárias com as polpas integrais apresentaram comportamento pseudoplástico, enquanto que um comportamento newtoniano foi determinado para as misturas ternárias utilizando as polpas centrifugadas. Bons modelos foram desenvolvidos para as misturas ternárias com as polpas integrais e centrifugadas, pelo ajuste das respostas reológicas nos modelos quadráticos e cúbicos especial. Além disso, foram extraídas as pectinas das polpas integrais de morango, amora-preta e framboesa e com essas pectinas foram formulados sistemas pécticos. De acordo com a análise de reologia em regime oscilatório, os sistemas pécticos apresentaram comportamento de géis e foram classificados em relação à força: GPM (gel péctico de morango) > GPF (gel péctico de framboesa) > GPA (gel péctico de amora-preta). Estes dados foram apoiados pela análise de Cox-Merz, grau de esterificação e massa molecular média das pectinas. Os géis pécticos apresentaram boa estabilidade à temperatura e ao tempo de cisalhamento em regime oscilatório. As misturas ternárias formuladas com as polpas integrais apresentaram boa estabilidade à temperatura, de acordo com os parâmetros colorimétricos. A polpa de morango (mistura 1 – 100% de polpa de morango) apresentou maior sensibilidade ao aumento da temperatura, enquanto que a mistura 6 (50% de polpa de amora-preta e 50% de polpa de framboesa) apresentou uma menor variação na cor total (ΔE^*) com o aumento da temperatura.

Palavras-chave: Misturas ternárias, polpas de frutas vermelhas, reologia, temperatura e géis.

ABSTRACT

In this thesis ternary mixtures of red fruit pulps with whole and centrifuged pulps in two different temperatures were studied, with interest on industrial processes in food industry, using rheological analyses in steady shear and response surface methodology (RSM) to modeling and obtain predictive equations. Two models with wide application in food industry were used to fit the rheological data: Herschel-Bulkley (three parameters) to the mixtures with whole pulps and Casson (two parameters) to the mixtures with centrifuged pulps. All ternary mixtures using whole pulps presented shear-thinning behaviour, meanwhile, a newtonian behavior was determined to the mixtures using centrifuged pulps. Good models were developed to the ternary mixtures with whole and centrifuged pulps, by the fit of rheological responses to the quadratic and especial cubic models. Besides, the pectins of the whole pulps of strawberry, blackberry and raspberry were extracted and with this pectins were formulated the pectic systems. According to the dynamic rheology, the pectic systems showed gel behavior and were classified regarding to their strength: SPG (strawberry pectic gel) > RPG (raspberry pectic gel) > BPG (blackberry pectic gel). These data were supported by the Cox-Merz experiment, esterification degree and average molecular weight analyses of the pectins. The pectic gels showed a good stability to the temperature and time on oscillatory shear. The ternary mixtures formulated with whole pulp presented a good stability to temperature, according to the colorimetric parameters. Strawberry pulp (mixture 1 – 100% of strawberry pulp) showed higher sensibility with an increase in temperature, meanwhile, mixture 6 (50% of blackberry pulp and 50% of raspberry pulp) presented the lower change in total colour (ΔE^*) with an increase in temperature.

Key-words: Ternary mixtures, red fruit pulps, rheology, temperature, gels.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, devido à globalização e o aumento do poder aquisitivo da população, tem ocorrido um aumento no consumo de alimentos de origem vegetal no Brasil. As pessoas têm consumido mais produtos vegetais devido às suas propriedades nutricionais e por ser um alimento mais saudável. Houve uma grande expansão na agroindústria de frutas e hortaliças, principalmente a indústria de sucos, a qual tem uma expressiva importância econômica no país. Os sucos de frutas e hortaliças são fontes importantes de vitaminas, sais minerais, ácidos orgânicos e fibras cujo efeito na saúde humana é fundamental (BRANCO, 2001).

Seguindo os passos da indústria de alimentos mundial, a indústria processadora de sucos no Brasil está passando por um processo de concentração produtiva e da propriedade e de crescente inserção internacional, até como exportadora de capital. O Brasil destaca-se por ser um grande exportador de frutas tropicais “in natura”. No entanto, não detém informações completas sobre características dos produtos regionais que podem sofrer alterações no processo de produção.

Para aproveitar-se deste mercado emergente que, por proporcionar menor perda que a exportação de frutas frescas, pode garantir maior lucros aos exportadores, algumas indústrias nacionais começam a se preocupar em estudar o comportamento de determinados sucos para projetar novas unidades de processamento. Este conhecimento é indispensável aos projetos de tubulação e dimensionamentos de bombas e aos sistemas de agitação e misturas, que precedem a chegada das polpas “in natura” e sucos concentrados às prateleiras dos supermercados (VIDAL, 2000).

Para a definição dos processos é indispensável o conhecimento das suas propriedades físicas, químicas e características sensoriais. Dentre essas propriedades, o comportamento reológico ocupa posição de grande destaque, sendo útil não só como medida de qualidade, mas também em projetos, avaliação e operação dos equipamentos (IBARZ et al. 1996).

Vários trabalhos foram realizados a fim de determinar as propriedades físico-químicas e reológicas de sucos, polpas e concentrados das frutas nacionais. Entre estes podemos destacar o estudo do comportamento reológico da polpa de manga (VIDAL, 2000; SUGAI, 2002), polpa de goiaba (FERREIRA et.al 2000), purê de pêssego (TORALLES et al. 2006), polpa de araçá, amora-preta e butia (HAMINIUK et al. 2005a, HAMINIUK et al. 2005b, HAMINIUK et al. 2005c), e polpa de abacaxi

(PELEGRINI et.al. 2000), bem como o estudo das propriedades reológicas de misturas ternárias de suco de laranja com a manga e cenoura (BRANCO, 2001).

Essas propriedades são úteis não só como medida de qualidade, mas também no projeto dos processos de industrialização tais como bombeamento, agitação, transporte em tubulações, evaporação, entre outros. Atualmente, pode-se encontrar dados reológicos na literatura para as mais variadas frutas, quer na forma de polpa, sucos ou sucos concentrados. No entanto, em relação à combinação de polpas e sucos de frutas, poucos estudos foram realizados até agora (MORI, 1996; BRANCO, 2001). Em relação à combinação das polpas de morango, amora-preta e framboesa não foi encontrado nem um dado na literatura a respeito.

Neste contexto, decidiu-se realizar o estudo com misturas ternárias de polpas devido a duas razões principais: a tendência atual de fabricação de produtos que utilizam misturas de polpas de frutas vermelhas em sucos, iogurtes, sorvetes e até mesmo em bolachas; e a necessidade industrial de uma caracterização mais detalhada da interação entre estas três polpas de frutas vermelhas.

1.1 JUSTIFICATIVAS

Este trabalho se justifica devido à ausência de dados na literatura de polpas de frutas vermelhas combinadas, os quais têm sido requisitados por empresas de equipamentos e de desenvolvimento de produtos, já que há um mercado crescente para polpas e sucos compostos com mais de uma fruta. Essa tendência é mais observada em bebidas formuladas com frutas tropicais, já que essas possuem acidez elevada satisfazendo o gosto do consumidor de países de clima temperado.

1.2. OBJETIVO PRINCIPAL

O objetivo principal deste trabalho foi estudar o comportamento reológico e colorimétrico de misturas ternárias e os sistemas pécticos das polpas de morango, amora-preta e framboesa.

1.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Definir as características físico-químicas das polpas integrais estudadas;
- Caracterizar as pectinas extraídas das polpas de frutas vermelhas através das análises grau de esterificação das pectinas, massa molecular média e conteúdo de ácido galacturônico.
- Caracterizar o comportamento reológico em regime não-oscilatório (20°C e 60°C) das misturas ternárias com as polpas integrais e centrifugadas de morango, amora-preta e framboesa utilizando a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) como uma ferramenta matemática e estatística;
- Caracterizar a reologia em regime oscilatório dos sistemas pécticos obtidos utilizando as pectinas das polpas de frutas vermelhas;
- Avaliar o efeito da temperatura das misturas ternárias em relação aos parâmetros colorimétricos triestímulos L^* , a^* e b^* e h° .

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. A POLPA DE FRUTA

Segundo a definição de FEITOSA (1996), o termo polpa de fruta significa o produto obtido pelo esmagamento das partes comestíveis das frutas carnosas, após a remoção de suas partes normalmente não consumida, tais como cascas e sementes. É um produto que atende a necessidade de vários segmentos da indústria alimentícia, tais como as indústrias de sucos naturais, sorvetes, laticínios, balas, doces, geléias, entre outros.

A procura pelas polpas de frutas teve um aumento significativo nos últimos anos. Isto ocorreu devido as polpas terem uma alta vida-de-prateleira, em torno de seis meses, além de possibilitar as indústrias matéria-prima para o processamento de outros produtos durante todo o ano.

2.1.1. Morango

O morangueiro (Figura 2.1a) é uma planta rasteira de pequeno porte, pertencente a família botânica das Rosáceas. Possui folhas compostas por 3 folíolos, com flores brancas ou róseas. Os frutos são pequenos, agrupados em uma haste carnosa, de coloração vermelha quando maduros. Os pequenos pontos pretos e duros são na verdade os frutos do morangueiro, conhecidos popularmente como sementes. Em geral o morangueiro tem a sua frutificação entre abril e agosto (BIBVIRT, 2005a).

O morango (Figura 2.1b) é considerado um dos frutos mais importantes, devido ser um produto destinado à sobremesa, muito delicado, altamente perecível e de preço elevado. E, conseqüentemente, os problemas de maior relevância desta cultura são os relativos à embalagem, transporte e conservação (HENRIQUE & CEREDA, 1999). No julgamento da qualidade do fruto devem ser considerados vários fatores como o colorido vermelho-brilhante, e a superfície do fruto pouco rugosa. Muito importante é o aroma e o sabor adocicado do fruto.

Nos cultivares destinados a produtos alimentícios, a qualidade se refere ao bom paladar, isto significa combinação agradável de sabor e textura; sabor resultante do paladar e olfato e a textura percebida pelas sensações bucais. A aparência se refere aos atributos visíveis do produto, incluindo cor, conformação e tamanho (HENRIQUE & CEREDA, 1999).

FIGURA 2.1. MORANGUEIRO (a) E O MORANGO (b)



Fonte: FIOCRUZ, 2007 e AWC, 2007.

A variedade de morango Chandler, oriunda da Califórnia, EUA, que foi introduzida no Brasil através da Seção de Olericultura do IAC (Instituto Agronômico de Campinas), possui alta qualidade para ser consumida como fruta “in natura”, com excepcional qualidade no que diz respeito a cor e sabor, além de apresentar boa resistência a danos físicos (MORRIS et al. 1988).

Por ser um fruto muito perecível, normalmente o morango é estocado por um período de no máximo seis dias a uma temperatura entre 0 e 4°C, sendo que após este período sofre uma redução nas suas propriedades de aroma, paladar e de seu brilho característico (SCALON et al. 1996). Sem refrigeração, em temperatura ambiente, os morangos conservam sua qualidade por no máximo 2 dias, quando passam a ficar excessivamente maduros ou apodrecem (BLEINROTH, 1986). Em face da alta pericibilidade do morango, grande parte da produção brasileira desta fruta é convertida em polpa para a utilização pelas indústrias de alimentos.

A Tabela 2.1 apresenta a composição físico-química do morango da variedade Chandler:

TABELA 2.1 COMPOSIÇÃO FÍSICO-QUÍMICA MORANGO VARIEDADE CHANDLER

Parâmetros	Média
Teor de Vitamina C (m/100g)	76.00
pH	3.39
Acidez Titulável (g/100g)	0.92
Sólidos Solúveis (°Brix)	8.10
Releção Brix/Acidez	8,40

FONTE: HENRIQUE & CEREDA, 1999.

2.1.2. Amora-Preta

Originárias da Ásia, as amoreiras (Figura 2.2a) foram, provavelmente, introduzidas na Europa por volta do século XVII. A partir de sua implantação no estado do Rio Grande do Sul, vem sendo cultivada em Santa Catarina, São Paulo, Paraná e Minas Gerais, com destaque para o estado introdutor da cultura, sendo o maior produtor nacional, com aproximadamente 700 t/ano (SANTOS et al. 1996).

A fruta (Figura 2.2b) apresenta coloração vermelho-escura, quase preta, quando madura, com polpa vermelho-escura. Em relação ao cultivo, se desenvolve bem em todo o Brasil, apresentando crescimento rápido e adaptando-se a qualquer tipo de solo, tendo a sua frutificação entre setembro a novembro. A amoreira-preta, assim como a framboeseira, faz parte de um grande grupo de plantas do gênero *Rubus*. Este gênero pertence à família Rosaceae, na qual existem outros gêneros de importância para a fruticultura brasileira (*Malus*, *Prunus*, *Pyrus*, *Prunus*, entre outros), (BIBVIRT, 2005b).

Devido ao baixo custo de implantação, manutenção do pomar, e principalmente, a reduzida utilização de defensivos agrícolas, a cultura se apresenta como opção dentro da agricultura familiar. É uma cultura de retorno rápido, pois no segundo ano entra em produção, dá ao pequeno produtor opções de renda, destinando seu produto ao mercado 'in natura', indústria de produtos lácteos, congelados e fabricação de geléias caseiras (BIBVIRT, 2005b).

FIGURA 2.2. AMOREIRA (a) E AMORA-PRETA (b)



FONTE: WSSA, 2007 E CORNELL, 2007.

A amoreira-preta (*Rubus spp.*) é uma planta rústica, apresenta frutas de alta qualidade nutricional e valor econômico significativo, cujo cultivo vem crescendo nos estados do Rio Grande do Sul e de São Paulo. Em Minas Gerais, suas qualidades agronômicas vêm sendo trabalhadas como uma das opções para a pequena propriedade agrícola (ANTUNES et al. 2000; ANTUNES, 2002). Em razão da rápida perda de qualidade pós-colheita há uma grande limitação quanto ao atendimento do mercado de frutas frescas (PERKINS-VEAZIE et al. 1999). Ainda uma outra característica da amora-preta é a alta presença de compostos polifenólicos. As antocianinas conferem a polpa e ao suco coloração altamente atrativa, embora o tornem instável a tratamentos térmicos severos, que resultam em produtos escurecidos e de sabor alterado.

Além do consumo in natura, a amora-preta é destinada à produção de polpa, geleificados e sucos naturais (BASSOLS & MOORE, 1981). No entanto, na literatura há poucos estudos relacionados a composição da polpa integral da amora-preta. Recentemente, HAMINIUK (2005), estudou as características físico-químicas e reológicas da polpa integral de amora-preta. A Tabela 2.2 apresenta algumas características da polpa integral de amora-preta.

TABELA 2.2. COMPOSIÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA POLPA INTEGRAL DE AMORA-PRETA

Características	Rubus spp
Sólidos solúveis (°Brix)	5,37
Acidez titulável (g/100ml) [#]	0,85
pH	3,20
Umidade (%)	89,00
Relação (°Brix/Acidez)	6,32

FONTE:HAMINIUK, 2005. [#] EXPRESSO EM ÁCIDO CÍTRICO

2.1.3. Framboesa

A framboeseira (*Rubus idaeus*) pertence à família das Rosáceas (Figura 2.3a), sendo originária do centro e norte da Europa e de parte da Ásia (RASEIRA et al. 2004). No Brasil, a cultura da framboesa foi introduzida na região de Campos do Jordão – SP, e atualmente, os principais Estados produtores são Rio Grande do Sul, São Paulo e Minas Gerais, com área de cultivo estimada em 40 hectares (PAGOT & HOFFMANN, 2003). Entre as cultivares já testadas no Brasil, destaca-se a cultivar Batum, que se caracteriza pela baixa exigência em frio, tipo remontante e com frutos de formato oval (RASEIRA et al. 2004). É uma fruta pequena (Figura 2.3b), arredondada, de cor vermelho-escura e muito suculenta, sendo que apenas 10% da produção brasileira é comercializada ao natural. O restante é utilizado para fabricar geléias, doces, compotas e licores.

FIGURA 2.3 FRAMBOESEIRA (a) E FRAMBOESA (b)



FONTE: WIKIPEDIA, 2007

Do ponto de vista da qualidade, a cor da framboesa é a característica mais importante a ser considerada para preservar a aparência de produtos frescos derivados da framboesa, sendo que a cor é também relacionada à composição de antocianinas. No entanto, há outros fatores que afetam a mudança na cor de produtos processados, tais como reações enzimáticas, pH, vitamina C e conteúdo de ácidos orgânicos (BROUILLARD, 1982).

ANCOS et al. (1999) estudaram a composição de antocianinas de diferentes variedades de framboesas. Na Tabela 2.3 estão apresentadas as características físico-químicas dessas framboesas, dados estes, obtidos durante a realização desse estudo.

TABELA 2. 3. CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DE CULTIVARES ESPANHÓIS DE FRAMBOESA

Características	Cultivares de Framboesa			
	Autumn Bliss	Heritage	Ceva	Rubi
Acidez titulável (g de ácido cítrico/100g)	1,67	1,76	1,75	2,32
Sólidos solúveis (°Brix)	9,26	9,80	10,54	10,00
Umidade (g/100g)	84,77	85,35	83,67	82,02
pH	3,65	3,87	2,88	2,65

FONTE : ANCOS et al. 1999

2.2. PECTINA

2.2.1. História

A pectina foi descoberta no século 19 por um cientista francês chamado Braconnot (BRACONNOT,1825). Ele descobriu este “ácido” em tantas plantas que estudou a molécula e enfatizou suas propriedades geleificantes. Ele chamou de “ácido péctico”, o qual é a tradução de coágulo em latim. Esta molécula tem inúmeras propriedades funcionais (geleificante, espessante e emulsificante) e é amplamente utilizada na indústria de alimentos e em produtos farmacêuticos pelos efeitos na saúde.

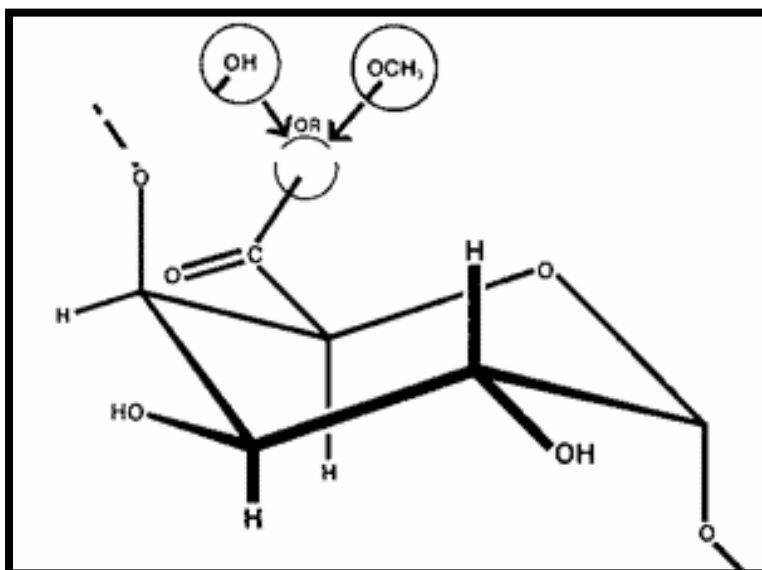
2.2.2. Localização

As pectinas estão presentes em quase todas as plantas superiores (BRACONNOT, 1825) e em algumas algas de água doce. As pectinas estão principalmente presentes na parede primária e na lamela média das células das plantas e representam 40% (em base seca) da parede celular de frutas e vegetais (BRETT & WALDRON, 1996). Em frutas cítricas, elas estão presentes em vários tecidos ao nível celular (membranas, visículas de suco e núcleo) em diferentes quantidades dependendo da variedade da fruta e do estágio de maturação (MAY, 1990). Pectinas tem uma função de união e lubrificação.

2.2.3. Estrutura

Segundo o CCRC (2007), a pectina é um grupo de polissacarídeos complexos formado por ligações α -1,4 de ácido de D-galacturônico. Até 20% dos carboidratos da molécula de pectina são açúcares neutros, como D-glucose, L-arabinose e L-ramnose, sendo que o esqueleto principal da molécula pectica é formado por cadeias lineares de ácido D-galacturônico. A estrutura conformacional do ácido D-galacturônico pode ser visualizada na Figura 2.4.

FIGURA 2.4. UNIDADE DO ÁCIDO α -D-GALACTURÔNICO.

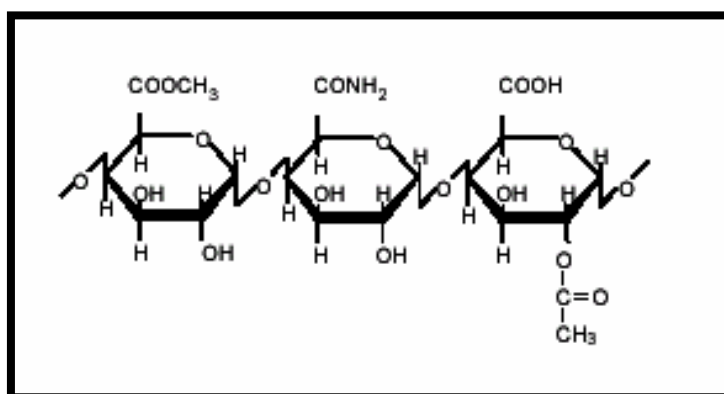


Fonte: IPPA, 2007

2.2.4. Pectinas comerciais

As pectinas são usadas em produtos alimentícios devido suas propriedades geleificante, espessante e estabilizante. Como um resultado da extração ácida, as pectinas comerciais são essencialmente constituídas de homogalacturonanas e contêm pequenas quantidades de açúcares neutros (GUILLOTIN et al. 2005; KRAVTCHENKO et al. 1992). Estas homogalacturonanas variam de uma pectina para a outra em função dos seus substituintes: as unidades de ácido galacturônico (GalA) podem estar presentes como grupos carboxil livres ou metil-esterificado. Para se modificar as propriedades geleificantes, as pectinas de alta metoxilação são quimicamente amidadas, resultando na presença de um grupo amida na posição C-6 das unidades de ácido galacturônico (Figura 2.5).

FIGURA 2.5. REPRESENTAÇÃO DE DIFERENTES POTENCIAIS SUBSTITUINTES PRESENTES NAS PECTINAS COMERCIAIS (ÉSTER-METIL, GRUPO AMIDA E GRUPO ACETIL, RESPECTIVAMENTE).



FONTE: GUILLOTIN et al. 2005.

2.2.4.1. Classificação das pectinas comerciais

De acordo com GUILLOTIN (2005), as pectinas comerciais são principalmente classificadas em função do seu grau de metil-esterificação, uma vez que este é o principal parâmetro que influencia em suas propriedades físicas. O grau de metoxilação (GM) corresponde à quantidade de mol de metanol por 100 mol de ácido galacturônico (GalA).

- Pectinas com alto grau de metoxilação: apresentam valor superior a 50% de grupos carboxílicos esterificados e formam géis com conteúdo de sólidos acima de 60% e um pH em torno de 2,8 – 3,4.
- Pectinas de baixa metoxilação: apresentam valor inferior a 50% de grupos carboxílicos esterificados e tem a propriedade de formar géis termo-reversíveis pela interação com o cálcio em uma larga faixa de sólidos solúveis (10 a 80%) e pH (2,6 a 6,0). Como o pH final deve estar entre 3 e 3,2, para que se possa obter uma geleificação adequada e como que nem sempre o pH natural das frutas corresponde a este valor é necessário fazer o ajuste através da adição de ácidos ou sais tamponantes permitidos pela legislação.

O conteúdo de GalA em base seca para pectinas comerciais deve ser maior que 65% de acordo com a FAO (Food and Agricultural Organization) e as leis da União Européia (EU) e maior que 74% de acordo com a Farmacopéia dos Estados Unidos (ROLIN, 2002).

Na literatura existem alguns métodos bastante utilizados para se determinar o conteúdo de ácido galacturônico (GalA). Um método de titulação simples pode ser usado para quantificar o ácido galacturônico em pectinas, no entanto, a titulação precisa ser corrigida pela presença de seus substituintes (metil-ésteres, grupos amida e acetil) (VORAGEN et al. 1995). O conteúdo de GalA pode ser determinado com o auxílio de um espectrofotômetro após uma hidrólise ácida dos polímeros pécticos e a transformação desses monômeros em compostos do tipo furfural apresentando uma cor específica após a reação com derivados de fenol (AHMED & LABAVITCH, 1977; BLUMENKRANTZ & ASBOE-HANSEN, 1973; THIBAUT, 1979).

As propriedades físicas das pectinas é altamente dependente da massa molecular média. O alto valor da massa molecular média das pectinas leva a formação de um gel mais forte (CHRISTENSEN, 1954; OWENS et al. 1933; VAN DEVENTER-SCHRIEMER & PILNIK, 1987). No caso de emulsões óleo-água, tem sido relatado que a tensão superficial é reduzida quando o grau de polimerização é diminuído, provavelmente devido a uma cinética mais rápida dessas moléculas de menor massa molecular média na interface (LEROUX et al. 2003).

2.2.5. O uso das pectinas em produtos alimentícios e bebidas.

Há muitos anos a indústria de alimentos gasta tempo e dinheiro para melhorar os produtos alimentícios ou para inovar em novos produtos na textura, sabor e aparência.

Vários agentes geleificantes tais como, a carragenana, alginato, gomas guar e xantana, gelatina, amido e pectinas são usados para mudar a textura de alimentos industrializados. Estes hidrocolóides são usados em diferentes aplicações uma vez que as propriedades geleificantes e espessantes são dependentes das condições do produto (pH, presença de solutos, sais e temperatura). As pectinas são principalmente extraídas de frutas e são, portanto, agentes geleificantes naturais.

Como um produto natural e devido suas diferentes propriedades físicas, as pectinas são amplamente usadas em diferentes alimentos: geléias, marmeladas, iogurtes, sobremesas, balas, molhos para saladas, molhos de tomates, entre outros (BRADDOCK, 1999). Ácidos péctios e ácidos poligalacturônico de cadeias curtas (pH 5,5) podem ser usados como agentes clarificantes para precipitar a turbidez de sucos de frutas (BRADDOCK, 1999). Os diferentes tipos de pectinas podem ser usadas em diferentes aplicações. Pectinas de alto grau de metoxilação são usadas em produtos ricos em açúcar como as geléias (acima de 60% de sólidos solúveis). Elas podem ser usadas em bebidas lácteas uma vez que previnem a agregação da caseína durante o aquecimento em um pH abaixo de 4.3. Com o aumento de produtos com baixa quantidade de calorias nos mercados e a preocupação dos consumidores com o peso, geléias com açúcares redutores com 30% de sólidos solúveis são produzidas usando pectinas de baixo teor de metoxilação (PBTM). PBTM podem ser usadas em produtos de panificação, como recheio de bolos, uma vez que o seu gel é termicamente reversível, ou seja, irá derreter e voltará a formar um bom gel durante o resfriamento. Além disso, as PBTM tem uma menor tendência de apresentar sinerese (ROLIN, 2002)

Alguns problemas de sinerese podem ocorrer em geléias e esta situação nem sempre pode ser evitada usando diferentes tipos e quantidades de pectinas, em diferentes pH, quantidades de sólidos solúveis ou conteúdo de cálcio. Uma alternativa pode ser a adição de gomas neutras, no entanto, pode ocorrer uma diminuição no sabor do produto (MAY, 1990).

2.3. REOLOGIA

A reologia é a ciência que estuda as propriedades mecânicas dos materiais que determinam seu escoamento quando solicitados por forças externas. O campo da reologia estende-se desde a mecânica de fluidos newtonianos até a elasticidade de Hooke (BIRD et al. 1960). Segundo SCHARAMM (2000), a reologia descreve a deformação de um corpo sob a influência de tensões. Corpos neste contexto podem

ser sólidos, líquidos ou gases. Os sólidos deformam-se elasticamente. A energia requerida para a deformação é completamente recuperada quando as tensões são removidas. Fluidos ideais como fluidos e gases deformam-se irreversivelmente, eles escoam. A energia requerida para a deformação é dissipada dentro do fluido na forma de calor e não pode ser recuperada simplesmente pela remoção das tensões.

De acordo com MCCLEMENTS (2007), a reologia é importante em diferentes áreas da ciência dos alimentos. Muitas das propriedades texturais que os humanos percebem quando consomem alimentos são basicamente reológicas na natureza, isto é, cremosidade, suculência, maciez, suavidade e dureza. A estabilidade e aparência dos alimentos freqüentemente dependem das características reológicas e de seus componentes. A reologia desempenha um importante papel no desenvolvimento, fabricação e processamento de produtos alimentícios. As propriedades reológicas também servem como um meio de controlar e monitorar um processo industrial (SHARMA et al. 2000). Este estudo está focado em misturas ternárias de polpas de frutas e géis pécticos, ou seja, reologia de fluidos.

Há dois tipos principais de fluidos: newtonianos e não-Newtonianos. Os fluidos newtonianos possuem um valor viscosidade invariável a uma temperatura constante, enquanto que os fluidos não-Newtonianos a viscosidade aparente depende da taxa de cisalhamento (CHHABRA & RICHARDSON, 1999; SINGH & HELDMAN, 1993). Na indústria de alimentos, a característica mais comum em sistemas de fluidos alimentícios é sua natureza multifásica (fase líquida e sólida). As propriedades de escoamento desses sistemas são bastante complicadas, além do caráter newtoniano e não-Newtoniano, uma clara distinção deve ser feita entre o fluxo tempo-independente ou tempo-dependente (DOUBLIER & LEFEBVRE, 1989).

2.3.1. Propriedades dos fluidos

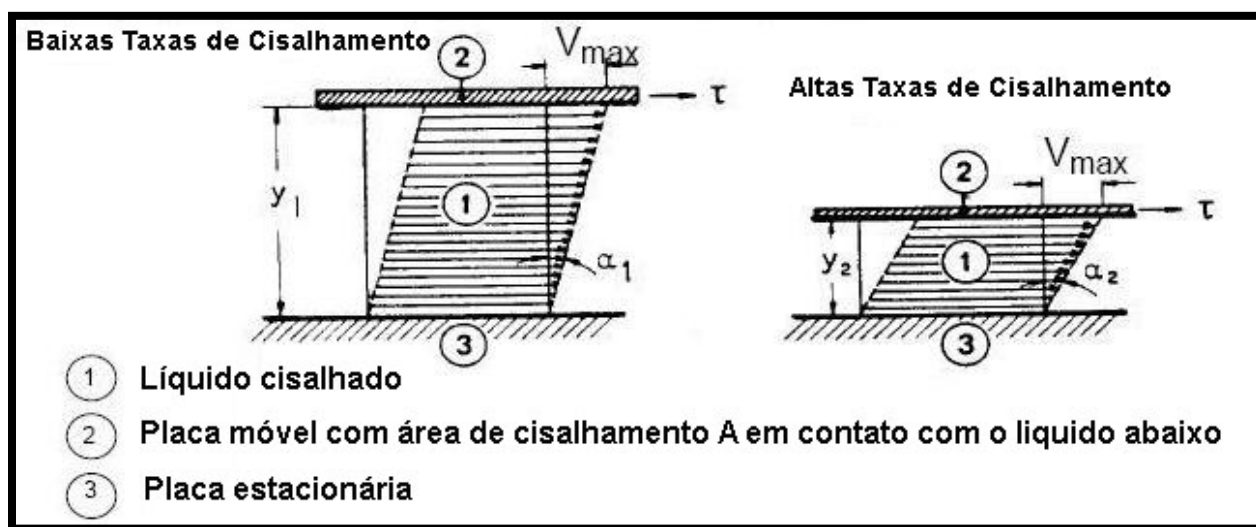
A propriedade do fluido que tem a maior influência nas características de escoamento é a viscosidade, a qual descreve a magnitude da resistência ao escoamento devido a forças de cisalhamento dentro de um fluido (SINGH & HELDMAN, 1993). A medição da viscosidade de fluidos primeiro requer a definição dos parâmetros envolvidos no escoamento. Isaac Newton foi o primeiro a expressar as leis básicas da viscosimetria, descrevendo o comportamento de fluxo de um fluido ideal, segundo a equação 2.1:

$$\tau = \eta \dot{\gamma}$$

Equação 2.1

onde, τ é tensão de cisalhamento (Pa), $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento (s^{-1}) e η é a viscosidade newtoniana (mPa.s). Um modelo de placas paralelas ajudará a definir a tensão e taxa de cisalhamento, conforme ilustrado na Figura 2.6:

FIGURA 2.6. MODELO DE PLACA PARALELA



FONTE: SCHARAMM, 2000.

A tensão de cisalhamento (equação 2.2) pode ser definida como uma força F aplicada tangencialmente a uma área A sendo a interface entre uma placa superior e o líquido abaixo, resultando no escoamento da camada líquida. A velocidade do escoamento que pode ser mantida por uma força aplicada é controlada pela resistência interna do fluido, isto é, por sua viscosidade (SCHARAMM, 2000). A unidade “Pascal” substituiu a unidade antiga “dina/cm²”, a qual foi anteriormente utilizada para tensão, especialmente na literatura científica.

$$\tau = \frac{F}{A} = \frac{N}{m^2} = Pa$$

Equação 2.2

A tensão de cisalhamento faz com que o líquido escoe em um padrão especial (Figura 2.6). A velocidade máxima de fluxo v_{max} é encontrada na camada superior. A velocidade diminui através do tamanho da abertura y até $V_{min} = 0$ na camada mais baixa em contato com a placa estacionária. O fluxo laminar significa que as camadas

finas de líquidos escorregam uma sobre as outras infinitesimalmente, similarmente as cartas de um baralho. Uma camada laminar é então deslocada em relação às camadas adjacentes por uma fração do deslocamento total encontrada no líquido entre ambas as placas. A queda de velocidade pelo tamanho da abertura é denominada **taxa de cisalhamento** e de maneira geral é matematicamente definida por uma equação diferencial.

A taxa de cisalhamento está representada na equação 2.3.

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dy}, \text{ onde } \dot{\gamma} = \frac{\frac{m}{s}}{\frac{m}{s}} = \frac{1}{s} = [s^{-1}] \quad \text{Equação 2.3}$$

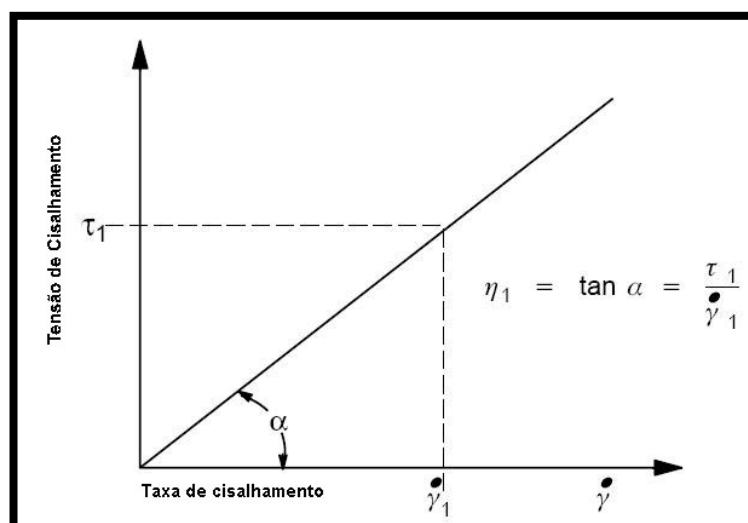
No caso de placas, com a queda linear de velocidade através da abertura, a equação diferencial reduz para:

$$\dot{\gamma} = \frac{V_{\max}}{y} [s^{-1}] \quad \text{Equação 2.4}$$

A taxa de cisalhamento é denotada por $\dot{\gamma}$, onde ponto em cima de γ indica que a taxa de cisalhamento é a derivada da pressão em relação ao tempo causada pela tensão de cisalhamento agindo em uma lâmina de fluido.

A correlação entre tensão e taxa de cisalhamento define o comportamento de fluxo de um fluido (Figura 2.7). O diagrama é chamado de curva de fluxo.

FIGURA 2.7. CURVA DE FLUXO PARA UM FLUIDO NEWTONIANO



FONTE: SCHARAMM, 2000.

As taxas de cisalhamento típicas aplicadas em vários processos industriais podem ser observadas na Tabela 2.4. A sedimentação de partículas pode envolver baixas taxas de cisalhamento, secagem por pulverização envolverá altas taxas de cisalhamento, enquanto que escoamento em tubulação de fluidos alimentícios irá ocorrer em uma moderada taxa de cisalhamento. Extrapolar os dados experimentais sob uma ampla faixa de taxa de cisalhamento não é recomendado, pois pode introduzir erro significativo quando se for avaliar o comportamento reológico (STEFFE, 1996).

TABELA 2.4. TAXAS DE CISALHAMENTO TÍPICAS PARA PROCESSOS

Situação	$\gamma \text{ (s}^{-1}\text{)}$	Aplicação
Sedimentação de partículas em suspensão em um líquido	$10^{-6} - 10^{-3}$	Medicamentos, tintas, molhos para salada apimentado
Nivelamento devido à tensão superficial	$10^{-2} - 10^{-1}$	Tintas, tintas de impressão
Drenagem sob gravidade	$10^{-1} - 1^1$	Barril, Contêiner pequeno para alimentos, pintura e revestimento
Extrusão	$10^0 - 10^3$	Ração animal, pasta de dente, cereais, macarrão e polímeros
Calandragem	$10^1 - 10^2$	Massa de pão (Cilindragem)
Mastigar e engolir	$10^1 - 10^2$	Alimentos
Revestimento em profundidade	$10^1 - 10^2$	Tintas, confeitos
Mistura e agitação	$10^1 - 10^3$	Processamento de Alimentos
Escoamento em Tubulação	$10^0 - 10^3$	Processamento de Alimentos e fluxo sanguíneo
Polimento	$10^2 - 10^4$	Aplicação tópica de cremes e loções
Escovamento	$10^3 - 10^4$	Batom, polimento de unha
Pulverização	$10^3 - 10^5$	Pulverização de tinta, atomização de combustível
Revestimento em alta velocidade	$10^4 - 10^6$	Papel
Lubrificação	$10^3 - 10^7$	Motores a gasolina

FONTE: STEFFE, 1996.

2.3.2. Fluidos Newtonianos e não-Newtonianos

As propriedades reológicas de fluidos newtonianos são independentes da taxa de cisalhamento e do histórico anterior de cisalhamento, e dependentes somente da composição e temperatura. Para um fluido newtoniano ideal, a tensão de cisalhamento é uma função linear da taxa de cisalhamento (Figura 2.6), e a constante de

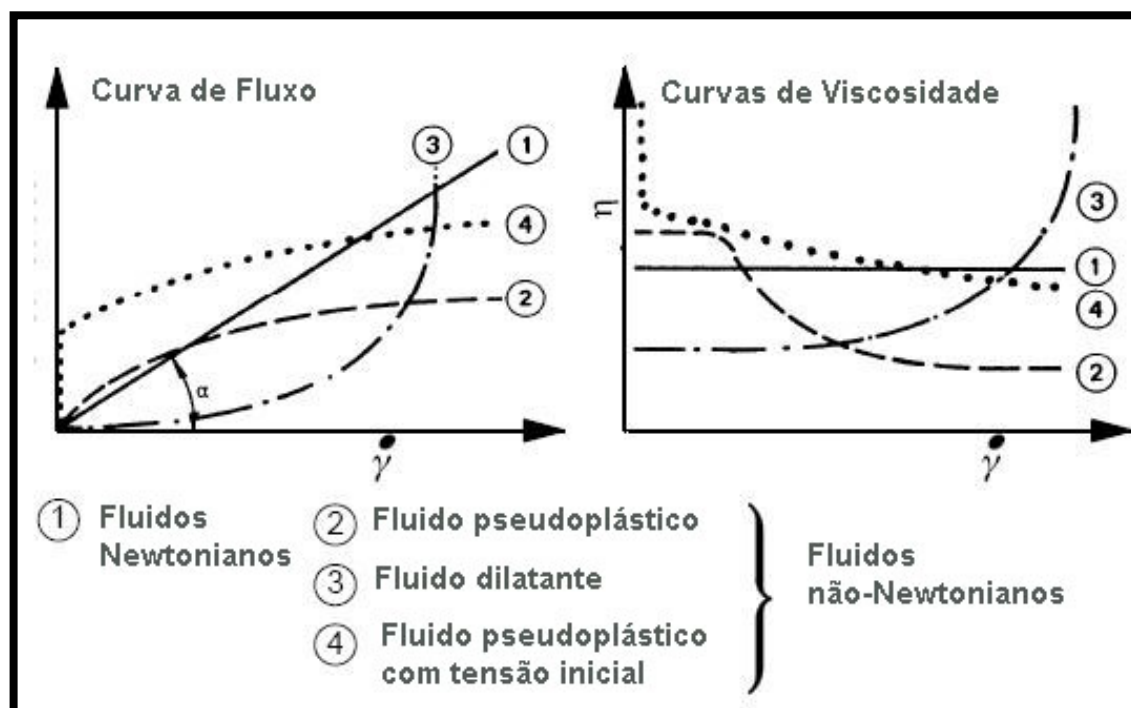
proporcionalidade para esta relação μ é chamada de viscosidade newtoniana (SHARMA et al. 2000).

Líquidos simples (como a água), soluções de baixa massa molecular, dispersões diluídas e soluções poliméricas diluídas apresentam um comportamento newtoniano. Muitos alimentos, como leite, suco de maçã, suco de laranja, vinho e cerveja exibem um comportamento newtoniano (SHARMA et al. 2000).

Os fluidos viscosos não-newtonianos não apresentam proporcionalidade entre a taxa de cisalhamento e a tensão cisalhamento (IBARZ e BARBOSA-CÁNOVAS, 1999). Os fluidos não-newtonianos podem ser dependentes ou independentes do tempo. Para os fluidos não-newtonianos independentes do tempo, à temperatura e composição constantes, a viscosidade aparente depende da taxa de cisalhamento ou da tensão de cisalhamento (RAO & RIZVI, 1986).

A Figura 2.8 apresenta o comportamento de fluxo para os fluidos não-Newtonianos.

FIGURA 2.8. CURVAS DE FLUXO PARA OS FLUIDOS NÃO-NEWTONIANOS

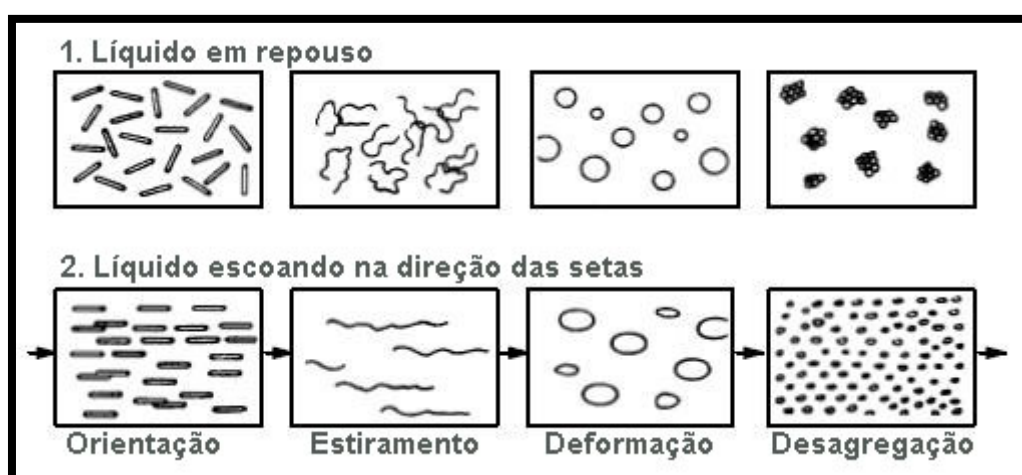


FONTE: SCHARAMM, 2000.

2.3.3. Fluidos pseudoplásticos

Muitos fluidos apresentam uma queda drástica na viscosidade quando se aumenta a taxa de cisalhamento. Fluidos que se tornam diluídos com o aumento da taxa de cisalhamento são chamados pseudoplásticos. Muitas substâncias, como emulsões, suspensões ou dispersões de alta importância técnica e comercial pertencem a este grupo. Esses fluidos em repouso apresentam um estado desordenado, e quando submetidos a uma tensão de cisalhamento, suas moléculas tendem a se orientar na direção da força aplicada (Figura 2.9). Quanto maior a tensão aplicada, maior será a ordenação. Consequentemente, a viscosidade aparente será menor (HOLDSWORTH, 1971).

FIGURA 2.9. DISPERSÕES EM REPOUSO E ESCOANDO ATRAVÉS DE UM TUBO



FONTE: SCHARAMM, 2000.

2.3.4. Fluidos dilatantes

Os fluidos dilatantes apresentam o comportamento inverso ao fenômeno da pseudoplasticidade, ou seja, a viscosidade do fluido aumenta à medida que aumenta a taxa de cisalhamento. Esse tipo de fluxo somente é encontrado em líquidos que contém uma alta proporção de partículas rígidas insolúveis em suspensão (BOURNE, 1982). Alguns tipos de mel e suspensões de amido se enquadram nessa categoria (SHARMA et al. 2000; STEFFE, 1996).

2.3.5. Fluidos de Bingham

Segundo MCCLEMENTS (2007), o fluido de Bingham se comporta como um sólido sob condições estáticas. Uma certa quantidade de força deve ser aplicada antes que o fluxo seja induzido (tensão inicial). Alguns exemplos de fluidos alimentícios que representam esse comportamento são: molhos de tomate, maionese, clara de ovo batida e margarina (BOURNE, 1982).

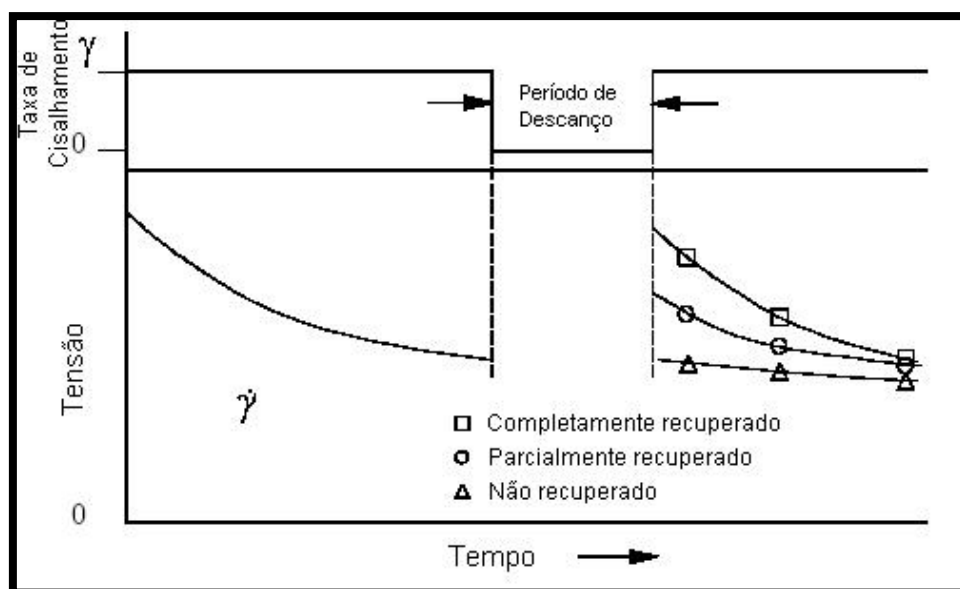
2.3.6. Tixotropia e reopexia – fluidos dependentes do tempo

Materiais tixotrópicos e reopéticos, exibem, respectivamente, aumento e diminuição na tensão de cisalhamento (e viscosidade aparente) sob tempo e taxa de cisalhamento fixo. Ambos os fenômenos podem ser irreversíveis, reversível ou parcialmente reversível. Há uma concordância geral que o termo tixotropia refere-se ao decréscimo da viscosidade tempo-dependente, devido ao cisalhamento e subsequente recuperação da viscosidade quando o cisalhamento é interrompido. Tixotropia irreversível ou também chamado reomalaxia ou reo-destruição, é comum em produtos alimentícios e pode ser um fator de avaliação da tensão inicial, assim como o comportamento geral do escoamento de um material. Anti-tixotropia ou tixotropia negativa são sinônimos para reopexia. Tixotropia em muitos fluidos alimentícios pode ser descrita em termos do fenômeno de transição sol-gel. Esta terminologia pode ser aplicada, por exemplo, em alimentos para bebês ou iogurtes. Após serem produzidos e colocados em containers, esses alimentos vagarosamente desenvolvem uma rede tridimensional e podem ser descritos como géis. Quando submetidos ao cisalhamento (teste reológico padrão ou pela agitação através de uma colher) a estrutura se desfaz e o material alcança um espessamento mínimo, onde ele passa a existir em estado de solução. Em alimentos que apresentam reversibilidade, a rede tridimensional é reconstruída e o estado de gel é reobtida novamente (STEFFE, 1996).

A faixa do comportamento tixotrópico é ilustrada na Figura 2.10. Submetido a uma taxa de cisalhamento constante a tensão de cisalhamento irá decair com o tempo. Durante o período de descanso o material pode recuperar completamente, parcialmente ou não recuperar a sua estrutura original, conduzindo à alta, média ou baixa resposta de torque na amostra. Viscosímetros rotacionais provaram ser muito úteis na avaliação de comportamento de fluidos tempo-dependente (diferentemente

dos viscosímetros de tubos), pois eles permitem aos materiais serem submetidos a períodos alternados de cisalhamento e descanso (HOLDSWORTH, 1971).

FIGURA 2.10. COMPORTAMENTO TIXOTRÓPICO OBSERVADO EM CURVAS DE TORQUE DESCENDENTE.



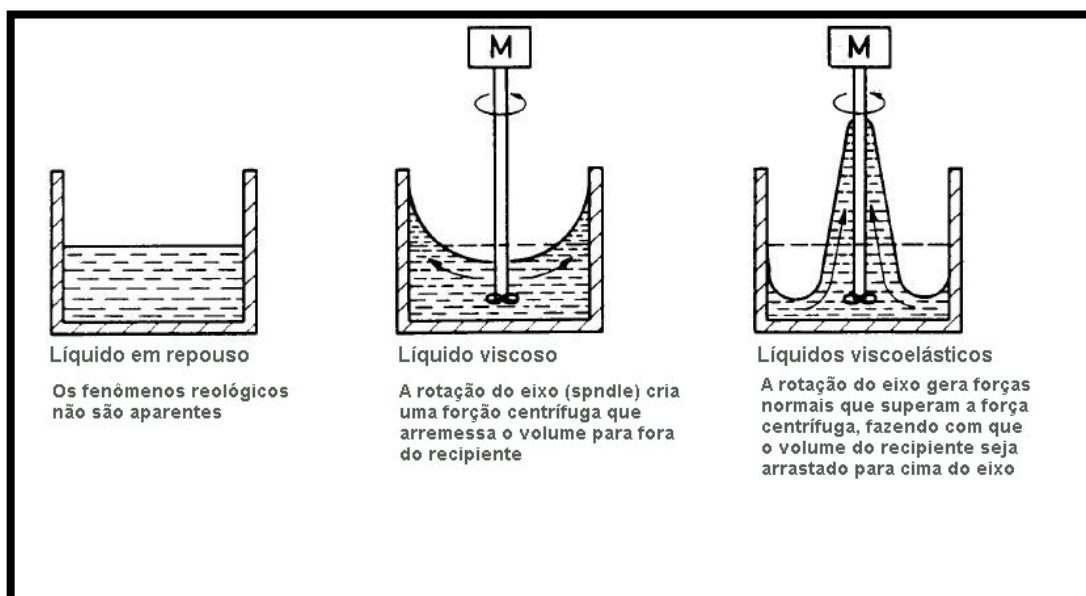
FONTE: STEFFE, 1996.

2.3.7. Comportamento viscoelástico

Todos os fluidos alimentícios possuem curvas de fluxo únicas e estas informações são muito úteis em um grande número de aplicações industriais. Do ponto de vista da engenharia, as curvas de fluxo em regime estacionário, são os meios mais valiosos para caracterizar o comportamento reológico de fluidos de importância na indústria de alimentos. A viscosidade é a propriedade de todos os fluidos independentemente se eles exibem ou não comportamento elástico; no entanto, muitos fenômenos não podem ser descritos simplesmente em função da viscosidade e o seu comportamento elástico deve ser levado em consideração. A Figura 2.11 apresenta o comportamento dos fluidos viscosos e elásticos quando submetidos ao cisalhamento. Durante a agitação ou mistura, os fluidos viscoelásticos podem subir no rotor impulsor num fenômeno conhecido como efeito Weissenberg. Isto pode ser observado em casa durante a mistura de uma massa para bolo ou quando as claras de ovos são batidas em uma batedeira (SHARMA et al. 2000).

Nos instrumentos oscilatórios, as amostras são submetidas a deformações e tensões que variam harmonicamente. Estes testes são os métodos dinâmicos mais comuns para estudar o comportamento viscoelástico de fluidos alimentícios. Os resultados são muito sensíveis para a composição química e estrutura física, sendo estes muito úteis em uma variedade de aplicações, incluindo a avaliação da força de géis, monitoramento da gelatinização de amido, estudo do fenômeno da transição vítrea, observação da coagulação ou desnaturação de proteínas, avaliação de coágulo em produtos lácteos, derretimento de queijos, desenvolvimento de textura em produtos de panificação e produtos cárneos, testes de vida-de-prateleira e a correlação das propriedades reológicas com a percepção sensorial humana (STEFFE, 1996).

FIGURA 2.11. A DIFERENÇA DA RESPOSTA AO CISALHAMENTO DE FLUIDOS VISCOSOS E VISCOELÁSTICOS



FONTE: SCHARAMM, 2000.

Para um melhor entendimento do comportamento viscoelástico é necessário o entendimento de algumas equações matemáticas utilizadas para descrever o comportamento de substância que se encaixam nessa categoria. A teoria em que se baseia esta descrição está baseada no livro "Rheological Methods in Food Processing Engineering", publicado pelo Professor da Universidade de Michigan, James F. Steffe (STEFFE, 1996).

A saída de uma tensão de cisalhamento produzida pela entrada de uma deformação senoidal pode ser descrita como:

$$\sigma = G' \gamma + (G'' / \omega) \dot{\gamma} \quad \text{Equação 2.5}$$

Os símbolos G' e G'' chamados respectivamente de módulo de armazenamento e módulo de perda, respectivamente, são ambas função da frequência e podem ser expressos em termo da razão da amplitude e da mudança de fase (δ).

$$G' = \left(\frac{\sigma_o}{\gamma_o} \right) \cos \delta \quad \text{Equação 2.6}$$

e

$$G'' = \left(\frac{\sigma_o}{\gamma_o} \right) \sin \delta \quad \text{Equação 2.7}$$

$G' \gamma_o$ pode ser interpretado como o componente da tensão na fase com a deformação: $G'' \gamma_o$ pode ser interpretado como o componente da tensão 90° fora da fase com a deformação. Adicionalmente, funções materiais dependentes da frequência incluem o módulo complexo G^* , viscosidade dinâmica complexa η^* e viscosidade dinâmica η' , componente fora da fase da viscosidade dinâmica complexa η'' , compliança complexa J^* , compliança armazenada J' e módulo de perda da compliança J'' , descritos de acordo com as seguintes equações:

$$G^* = \frac{\sigma_o}{\gamma_o} = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} \quad \text{Equação 2.8}$$

$$\eta^* = \frac{G^*}{\omega} = \sqrt{(\eta')^2 + (\eta'')^2} \quad \text{Equação 2.9}$$

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \quad \text{Equação 2.10}$$

$$\eta'' = \frac{G'}{\omega} \quad \text{Equação 2.11}$$

$$J^* = \frac{1}{G^*} \quad \text{Equação 2.12}$$

$$J' = \frac{G'}{(G')^2 + (G'')^2} \quad \text{Equação 2.13}$$

$$J'' = \frac{G''}{(G')^2 + (G'')^2} \quad \text{Equação 2.14}$$

Outra função material usada para descrever o comportamento viscoelástico é a tangente da mudança de fase ou ângulo de fase (chamado também tangente de delta), o qual também é uma função da frequência. Este parâmetro é diretamente relacionado à perda de energia por ciclo dividido pela energia armazenada por ciclo.

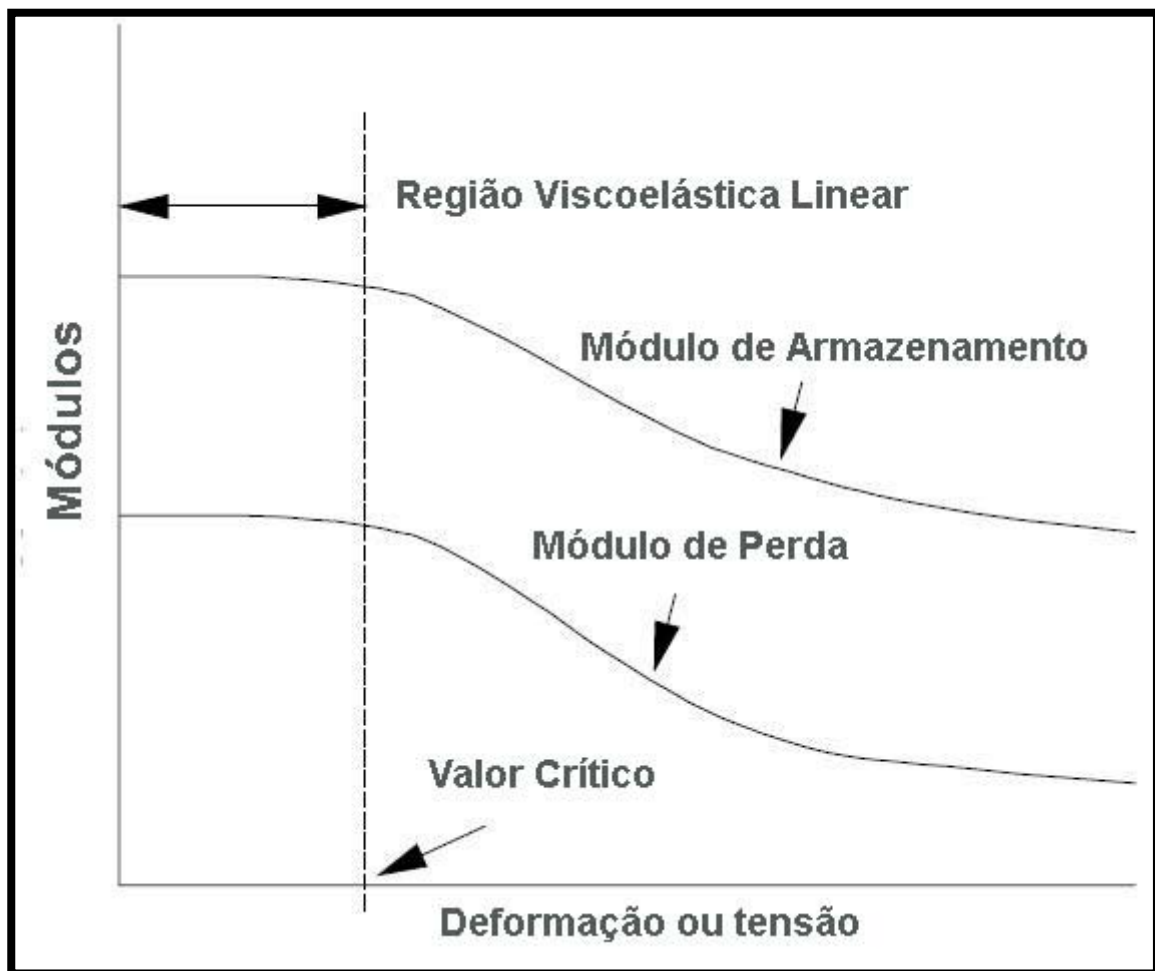
$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} \quad \text{Equação 2.15}$$

Para um melhor entendimento dos parâmetros viscoelásticos definidos acima, é útil observar o comportamento unicamente Hookeano ou unicamente Newtoniano. Se o material é um sólido Hookeano, a deformação e a tensão estão em fase e $\delta = 0$. Consequentemente, G'' e η' também são iguais a zero porque não há dissipação de energia viscosa. Neste caso, G' é uma constante igual ao módulo de cisalhamento (G). Se o material comporta-se como um fluido newtoniano, a deformação e a tensão são 90 graus fora da fase $\delta = \pi/2$; consequentemente, a taxa de cisalhamento é também 90 graus fora da fase com a tensão de cisalhamento. No caso de G' e η'' são iguais a zero, por que o material não armazena energia. Então, η' é igual a viscosidade Newtoniana (μ). Comportamento similar é frequentemente observado para fluidos não-Newtonianos quando a frequência se aproxima a zero.

Uma varredura de deformação ou tensão, conduzida pela variação da amplitude do sinal de entrada a uma frequência constante, é utilizada para determinar o limite da viscoelasticidade linear pela identificação do valor crítico do parâmetro de varredura. Na região viscoelástica linear, não é observado dependência da deformação e da tensão em relação à frequência. Os módulos de armazenamento e de perda versus os parâmetros de varredura estão plotados na Figura 2.12. Alguns pesquisadores preferem plotar às funções materiais combinadas, com os módulos complexo e a viscosidade complexa.

A varredura de frequência é o modo mais comum de teste oscilatório porque mostra como o comportamento elástico e viscoso de um material varia com as taxas de aplicação de deformação e tensões. Neste teste a frequência é aumentada enquanto que a amplitude do sinal de entrada (deformação ou tensão) é mantida constante. Varreduras de frequência são muito úteis na comparação, de algumas vezes chamados de “impressões digitais” de diferentes produtos alimentícios ou na comparação do efeito de vários ingredientes e processos de tratamento na viscoelasticidade. Materiais usualmente exibem características mais parecidas com sólidos em altas frequências.

FIGURA 2.12. RESPOSTA TÍPICA DE UMA VARREDURA DE DEFORMAÇÃO OU TENSÃO MOSTRANDO A REGIÃO VISCOELÁSTICA LINEAR DEFINIDA PELO VALOR CRÍTICO DO PARÂMETRO DE VARREDURA



FONTE: STEFFE, 1996.

Uma varredura de tempo isotérmica, onde a frequência e a amplitude são constantes em relação ao tempo podem indicar mudanças estruturais tempo-dependente, tais como firmeza de coalhos para queijos ou iogurtes. Uma varredura de tempo pode ser conduzida em associação com uma mudança controlada na temperatura. Este tipo de teste é muito útil em estudo de problemas que envolvem temperatura induzida na mudança do comportamento reológico.

2.3.8. Modelando o comportamento reológico de fluidos

A modelagem provê meios para representar uma larga quantidade de dados reológicos em termos de uma simples expressão matemática. Muitas formas de equações são possíveis, no entanto, um modelo geral que se aplique a todas as situações não existe. As equações reológicas que estão apresentadas neste item são aceitas para uma grande quantidade de problemas práticos envolvendo materiais homogêneos, os quais não apresentam mudança de fase na faixa de condições considerada.

Segundo SCHARAMM (2000), o ajuste de curvas reológicas tem duas principais vantagens:

- No controle de qualidade é mais fácil definir as faixas de tolerância em torno dos coeficientes padrão de regressão, do que comparar curvas padrões com um fluxo em particular. Após ter sido programado o teste de aquisição de dados, é óbvio um segundo passo para continuar com a avaliação automática que responde uma simples questão: O material testado está dentro ou fora das especificações? O cálculo de regressão ajudará a responder a esta questão.
- Comparar resultados de testes obtidos por diferentes reômetros frequentemente requer valores de tensão de cisalhamento/viscosidade a uma taxa de cisalhamento específica as quais provavelmente não são muito idênticas com as taxas de cisalhamento dos pontos de dados da curva de fluxo em regime-permanente. Um cálculo de regressão que determinará a melhor equação de ajuste permitirá em segundos calcular qualquer valor intermediário de tensão de cisalhamento/viscosidade necessários para a comparação com outros dados reológicos.

Na literatura muitos modelos são usados para caracterizar diferentes produtos alimentícios, desde molhos para saladas a alimentos para bebê. Normalmente utilizam-se modelos de dois e três parâmetros para o ajuste de dados reológicos. Alguns dos modelos reológicos mais amplamente utilizados são os modelos Lei da Potência (Ostwald-De-Walle), Casson e Bingham de dois parâmetros e Herschel-Bulkley e Mizhari-Berk de três parâmetros (PELEGRINE et al. 2002).

Muitos fluidos alimentícios exibem comportamento pseudoplástico e são caracterizados através do modelo Lei da Potência (STEFFE, 1996):

$$\tau = K\gamma^n \quad \text{Equação 2.16}$$

ou

$$\log_{10} \tau = \log_{10} K + n \log_{10} \gamma \quad \text{Equação 2.17}$$

onde:

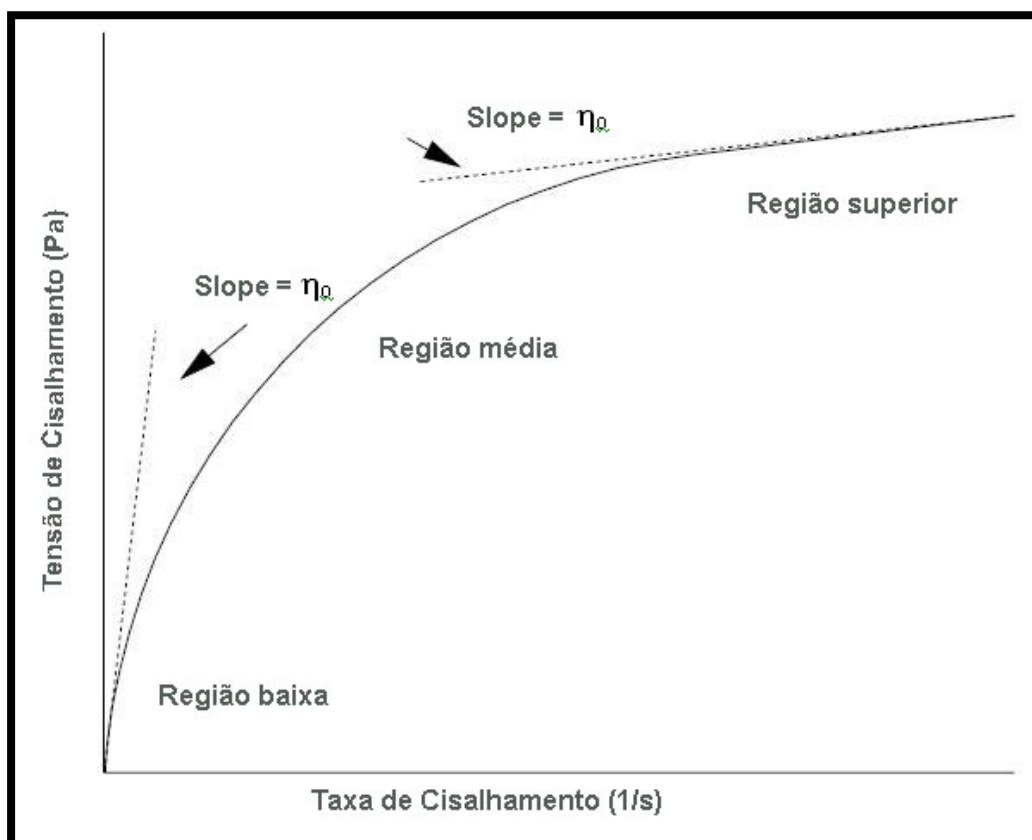
- K = Coeficiente de consistência (Pa.s)
- n = Índice de comportamento (adimensional)
- γ = Taxa de cisalhamento (s^{-1})
- τ = Tensão de cisalhamento (Pa)

Ao se dividir a equação 2.17 pela taxa de cisalhamento ($\log_{10}\gamma$) obtém-se a equação que governa a viscosidade aparente dos fluidos pseudoplásticos:

$$\eta_{ap} = \frac{K}{\gamma} + n \quad \text{Equação 2.18}$$

Neste caso a viscosidade aparente do fluido diminui à medida que aumenta a taxa de cisalhamento. Se na equação 2.16 o índice de comportamento reológico n for > 1 o fluido é considerado dilatante, o qual corresponde ao fenômeno inverso da pseudoplasticidade, pois a viscosidade do fluido aumenta à medida que aumenta a taxa de cisalhamento. Se n for < 1 o fluido é considerado pseudoplástico. O comportamento pseudoplástico é muito comum em produtos de origem vegetal, polímeros fundidos, cosméticos entre outros. Durante o fluxo esses materiais podem exibir três regiões distintas: uma região Newtoniana reduzida, onde a viscosidade aparente (η_{ap}), chamada de viscosidade limite a uma taxa de cisalhamento zero, é constante com as mudanças na γ ; região média onde a viscosidade aparente (η_{ap}) varia (diminui para fluidos pseudoplástico) com a taxa de cisalhamento e o modelo de Ostwald-De-Walle é considerado adequado para este fenômeno; e uma região Newtoniana superior, onde o coeficiente angular (slope) da curva (η_{∞}), chamada de viscosidade limite a uma taxa de cisalhamento infinita, é constante com as mudanças na taxa de cisalhamento (STEFFE, 1996). Esta situação em particular pode ser observada na Figura 2.13.

FIGURA 2.13. REOGRAMA DO COMPORTAMENTO PSEUDOPLÁSTICO IDEAL



FONTE: STEFFE, 1996

Outros dois modelos muito importantes e com ampla aplicação na área de alimentos são os modelos de Bingham e Casson. Esses modelos são usados para fluidos que só iniciam o processo de escoamento quando a tensão de cisalhamento aplicada supera uma tensão inicial que é própria de cada material (VIDAL, 2000).

Os modelos de Bingham e Casson podem ser observados nas equações 2.19 e 2.20, respectivamente. Estes modelos são similares devido ambos apresentarem o termo da tensão inicial. No entanto, cada um apresentará diferentes valores para os parâmetros do fluido dependendo da faixa de dados usada na análise matemática. Os valores mais confiáveis de tensão inicial, quando determinado de um intercepto matemático, são encontrados utilizando os dados obtidos de baixas taxas de cisalhamento (SINGH & HELDMAN, 1993).

$$\tau - \tau_o = \eta_p \gamma \quad \text{Equação 2.19}$$

$$\tau^{\frac{1}{2}} = K_{oc} + K_c \gamma^{\frac{1}{2}} \quad \text{Equação 2.20}$$

onde:

- τ = Tensão de cisalhamento (Pa)
- τ_o = Tensão inicial (Pa)
- η_p = Viscosidade plástica de Bingham (mPa.s)
- γ = Taxa de cisalhamento (s^{-1})
- K_{oc} = Tensão inicial do modelo de Casson (Pa)
- K_c = Viscosidade plástica de Casson (mPa.s)

O modelo de Casson, proposto por CASSON (1959), tem sido usado para alimentos, particularmente para estimar a tensão inicial K_{oc} , segundo GEHRKE (1996). No caso do modelo de Casson, a curva da tensão de cisalhamento versus a taxa de cisalhamento pode ser transformada em uma linha reta pela plotagem da raiz quadrada da tensão de cisalhamento versus a raiz quadrada da taxa de cisalhamento. Chocolate é um exemplo notável deste tipo de fluido (SHARMA et al. 2000).

Os modelos reológicos de três parâmetros têm sido muito utilizados para o ajuste de dados reológicos obtidos de diversos produtos alimentícios. A relação geral que descreve o comportamento dos fluidos não-newtonianos é o modelo de Herschel-Bulkley, de acordo com a equação 2.21. Esse modelo é uma forma modificada da Lei da Potência (RAO & COOLEY, 1982), ou seja, o que diferencia um do outro é a presença ou ausência do termo da tensão de cisalhamento inicial.

$$\tau = K\gamma^n + \tau_o \quad \text{Equação 2.21}$$

onde:

- τ = Tensão de cisalhamento (Pa)
- τ_0 = Tensão de cisalhamento inicial (Pa)
- K = Coeficiente de consistência (Pa.sⁿ)
- n = Índice do comportamento do fluido (adimensional)
- γ = Taxa de cisalhamento (s⁻¹)

Obtido pela modificação da equação de Casson, o modelo de Mizrahi-Berk (Equação 2.11) foi criado para ser utilizado no estudo do escoamento de suco de laranja concentrado e suspensões de partículas interagindo entre si em um meio pseudoplástico. Para descrever o comportamento reológico do suco de laranja concentrado, MIZRAHI & BERK (1972), desenvolveram a seguinte equação reológica :

$$\tau^{\frac{1}{2}} - K_{oM} = K_M \gamma^n \quad \text{Equação 2.22}$$

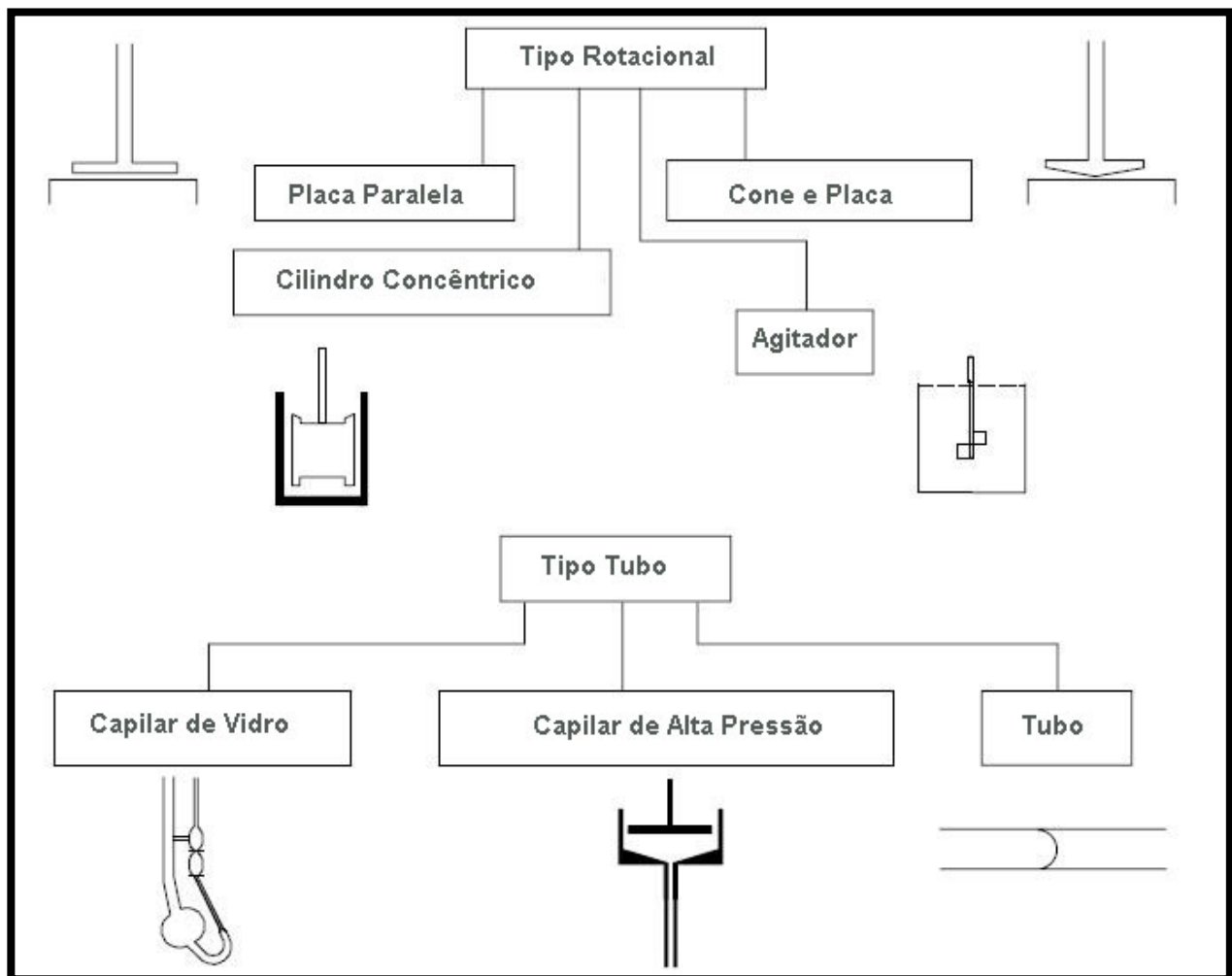
onde:

- τ = Tensão de cisalhamento (Pa)
- K_M = Coeficiente de consistência (Pa.sⁿ)
- n = Índice de comportamento do fluido
- K_{oM} = Raíz quadrada da tensão inicial (Pa)
- γ = Taxa de cisalhamento (s⁻¹)

2.3.9. Medidas Reológicas

Instrumentos comuns, capaz de medir as propriedades reológicas fundamentais de fluidos ou alimentos semi-sólidos podem ser colocada em duas categorias gerais (Figura 2.14): tipo rotacional ou tipo tubo. Muitos estão comercialmente disponíveis, outros (viscosímetros de tubo) são facilmente fabricados. O custo varia enormemente para estes equipamentos. Um viscosímetro capilar de vidro pode ser encontrado a preço baixo, enquanto que para um instrumento rotacional capaz de medir a propriedades dinâmicas e diferenças normais de tensão o valor pode ser bem alto.

FIGURA 2.14. EQUIPAMENTOS REOLÓGICOS COMUNS DIVIDIDOS EM DUAS PRINCIPAIS CATEGORIAS



FONTE: STEFFE, 1996

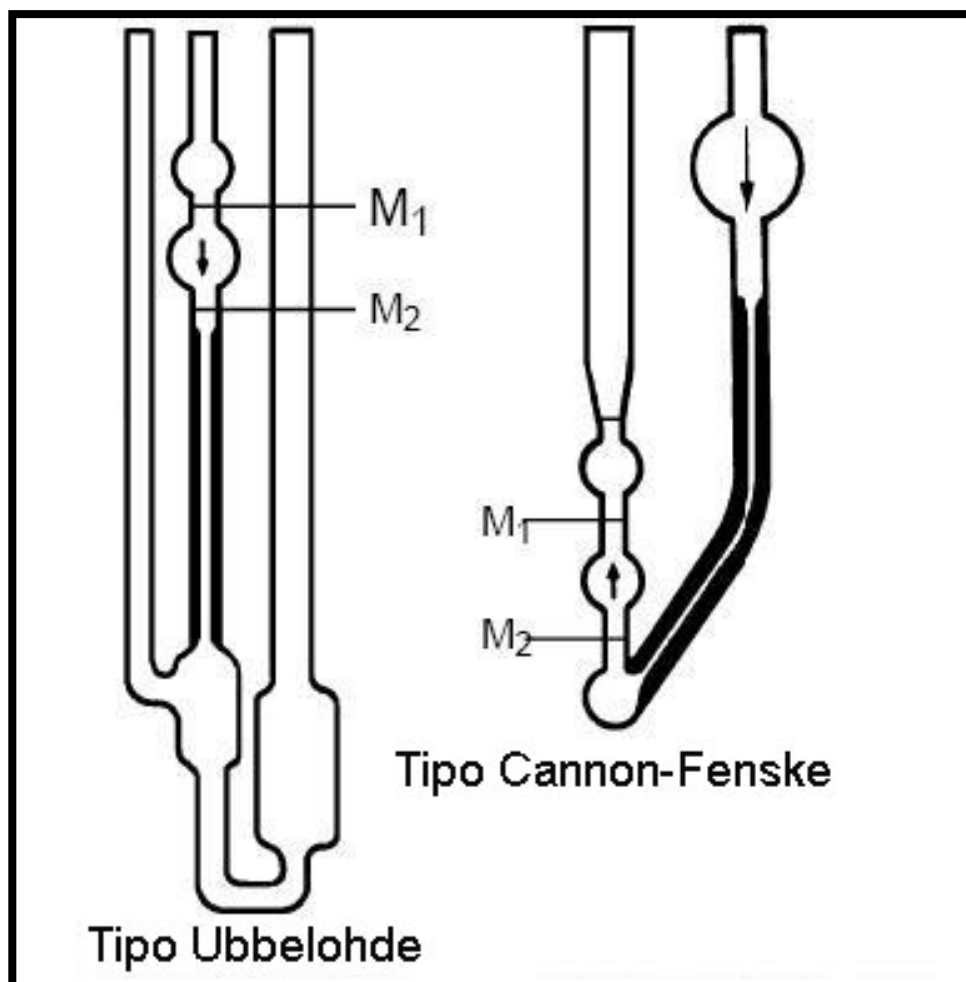
Para fluidos newtonianos a viscosidade é obtida através da relação entre a tensão de cisalhamento e a correspondente taxa de cisalhamento, no entanto, são necessários vários dados de tensão de cisalhamento e as correspondentes taxas de cisalhamento, para então se avaliar o comportamento de um fluido e adotar um modelo de comportamento reológico (VIDAL, 2000).

Para isso são utilizados equipamentos conhecidos com viscosímetros e reômetros, os quais podem apresentar diferentes configurações, sendo que os mais comuns são os sistemas capilares e os sistemas rotacionais.

Os viscosímetros de tubo são muito úteis na coleta de dados de viscosidade. Esses instrumentos podem ser colocados em duas categorias básicas: capilares de vidro (Figura 2.15), freqüentemente chamados de viscosímetros de tubo em forma de U, devido a sua semelhança com a letra U, e capilares de alta pressão (Figura 2.16).

Ambos estabelecem uma diferença de pressão para criar o fluxo (SHARMA et al. 2000).

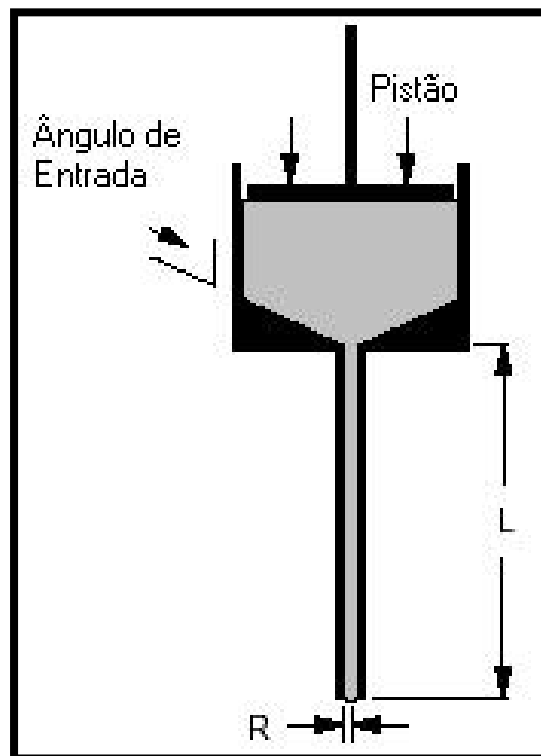
FIGURA 2.15. DOIS TIPOS DE VISCOSÍMETROS CAPILARES (TUBO – U)



FONTE: SCHARAMM, 2000.

Nestes tipos de viscosímetros, a amostra é colocada em um amplo reservatório superior o qual leva a entrada de um capilar. O peso da coluna de líquido acima do orifício de saída igual a energia potencial da amostra, a qual força o líquido a escoar através do capilar.

FIGURA 2.16. VISCOSÍMETRO CAPILAR DE ALTA PRESSÃO



FONTE: STEFFE, 1996

onde:

L = Comprimento

R = Raio

Em ambos os viscosímetros, o fluido escoar em um tubo de seção circular, devido à diferença entre as pressões de entrada e saída do mesmo, as quais podem ser geradas pela gravidade ou através de um pistão. A partir dos dados geométricos e experimentais, calcula-se a viscosidade do fluido.

Para fluidos que mostram um comportamento de fluxo newtoniano, a viscosidade é determinada pela equação de Hagen-Poiseuille (equação 2.23):

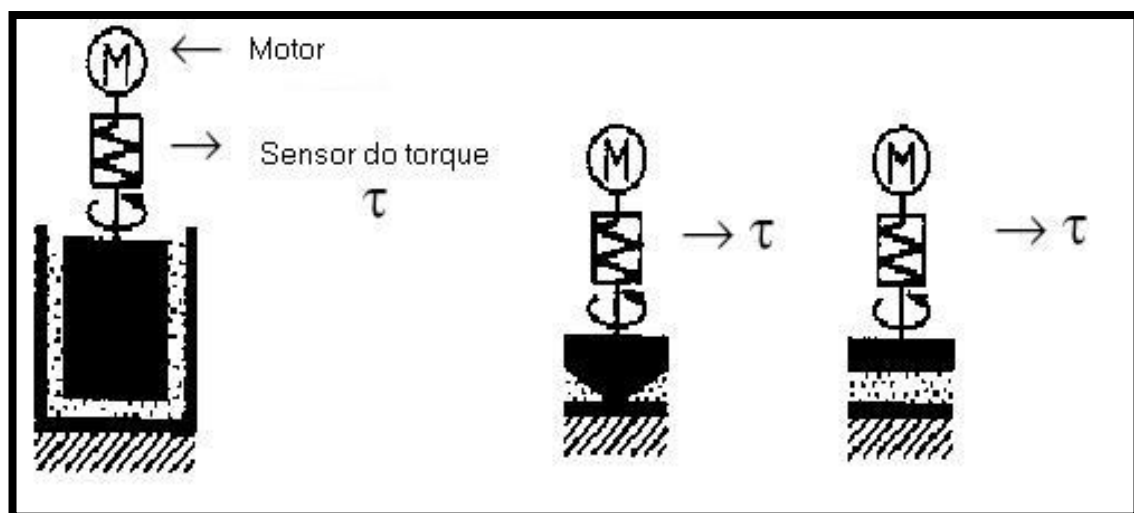
$$\mu = \frac{\left(\frac{D\Delta p}{4L} \right)}{\frac{32Q}{\pi D^3}} = \frac{\sigma}{\gamma} \quad \text{Equação 2.23}$$

onde:

- D = diâmetro interno do tubo
- L = comprimento do tubo
- Q = Vazão
- Δp = queda de pressão ao longo de L
- μ = viscosidade
- γ = Taxa de cisalhamento
- τ = Tensão de cisalhamento

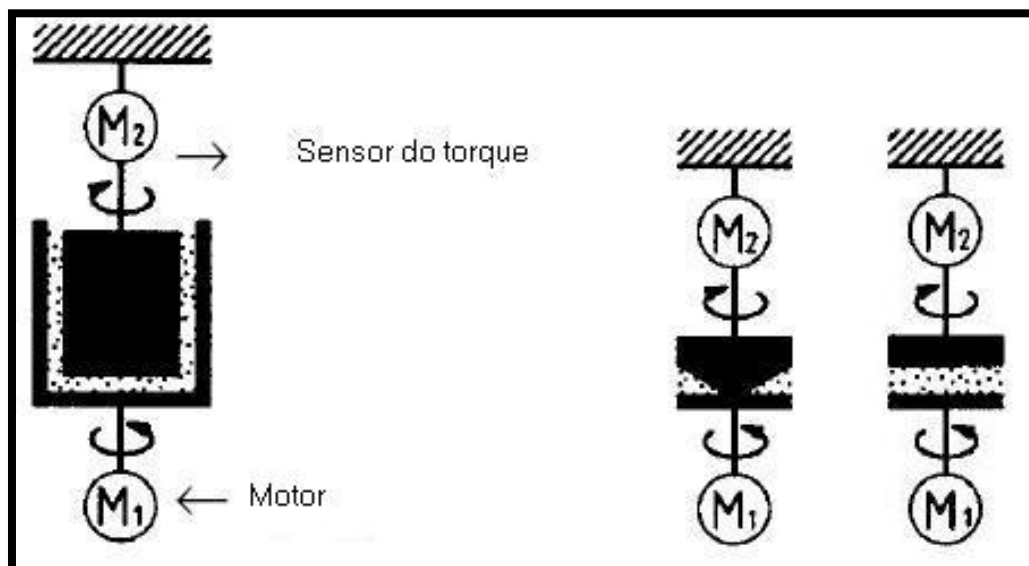
A medida dos parâmetros reológicos baseia-se na determinação da relação entre o torque necessário e a velocidade de rotação de um corpo que se encontra imerso ou em contato com o fluido. No caso do reômetro Searle, ilustrado na Figura 2.17, determina-se o torque necessário para manter constante a velocidade de rotação e no reômetro Couette, ilustrado na Figura 2.18, aplica-se um torque e mede-se a velocidade correspondente.

FIGURA 2.17. ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DO REÔMETRO ROTACIONAL TIPO SEARLE (DA ESQUERDA PARA DIREITA - CILINDRO CONCÊNTRICO, CONE-PLACA E PLACA-PLACA)



Fonte: SCHRAMM, 2000.

FIGURA 2.18. ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DO REÔMETRO ROTACIONAL TIPO COUETTE (DA ESQUERDA PARA DIREITA - CILINDRO CONCÊNTRICO, CONE-PLACA E PLACA-PLACA)

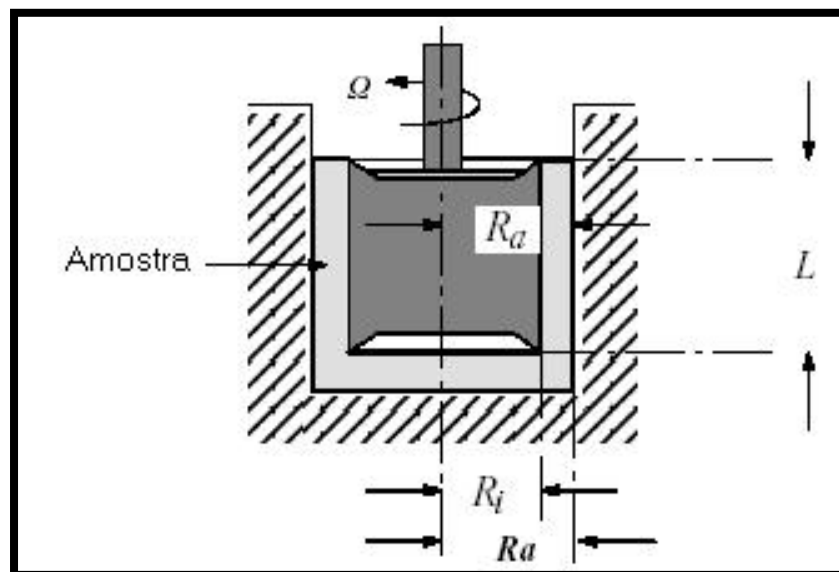


Fonte: SCHRAMM, 2000.

O tipo de reômetro rotacional mais comum é do tipo Searle. Este pode apresentar várias configurações dependendo da geometria dos corpos rotacionais. Dessa forma, os reômetros rotacionais podem ser de cilindros concêntricos, cone e placa e placas planas paralelas.

O reômetro de cilindro concêntrico é um instrumento que opera em uma faixa de taxa de cisalhamento moderada, fazendo deste uma boa escolha para coleta de dados utilizados em muitos cálculos de engenharia (STEFFE, 1996). Estes reômetros mantêm uma velocidade de rotação constante a certa taxa de cisalhamento e a tensão de cisalhamento é obtida através da medida do torque no cilindro. Estes equipamentos são projetados para causar um cisalhamento no fluido localizado entre dois cilindros concêntricos, sendo que um gira e outro permanece estacionário permitindo-se obter curvas reológicas (VIDAL, 2000). A Figura 2.19 apresenta um esquema do reômetro de cilindro concêntrico.

FIGURA 2.19. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO REÔMETRO DE CILINDRO CONCÊNTRICO (TIPO SEARLE)



Fonte: SCHRAMM, 2000.

onde:

Ω = Velocidade do rotor

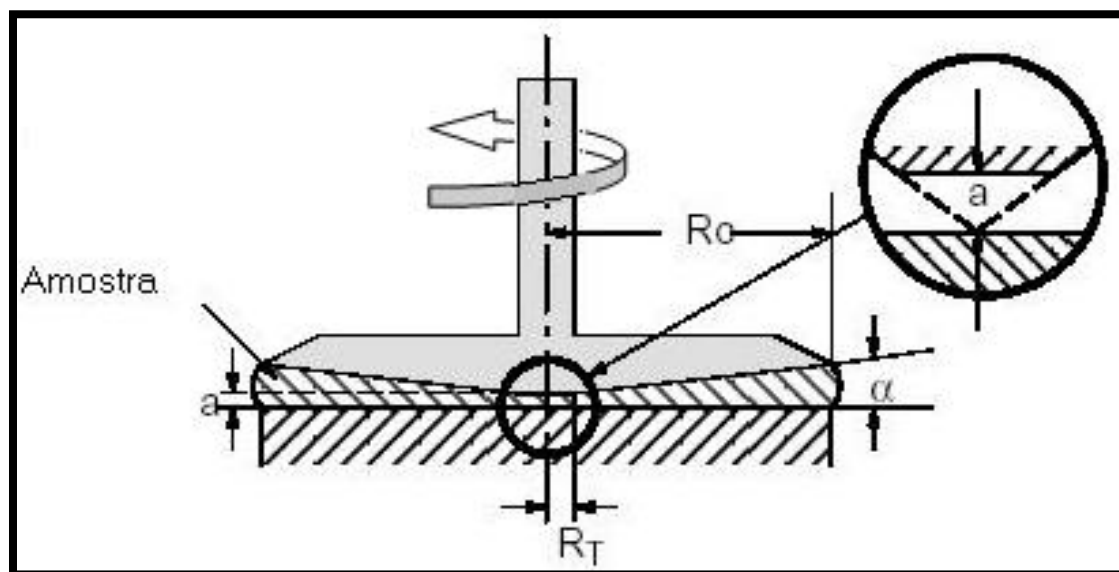
R_a = Raio do rotor

R_i = Raio do cilindro de medida (Bob)

L = Altura do rotor

Os reômetros rotacionais possuem uma ampla aplicação na indústria de alimentos, especialmente na análise de fluidos alimentícios multifásicos. Estes equipamentos são constituídos de uma placa plana horizontal (regime estacionário) e um cone invertido (com a ponta cortada), cujo vértice encontra-se muito próximo da placa (Figura 2.20). No entanto, no cálculo dos parâmetros reológicos, considera-se o cone com a ponta inteira. De acordo com SCHRAMM (2000), o ângulo do cone em um sistema cone-placa comercial é normalmente muito pequeno [$(\alpha=0.0174 \text{ rad}, (1^\circ))$], sendo este tipo de sistema recomendado para materiais sem partículas e com alta viscosidade.

FIGURA 2.20. SISTEMA CONE-PLACA COM O CONE CORTADO

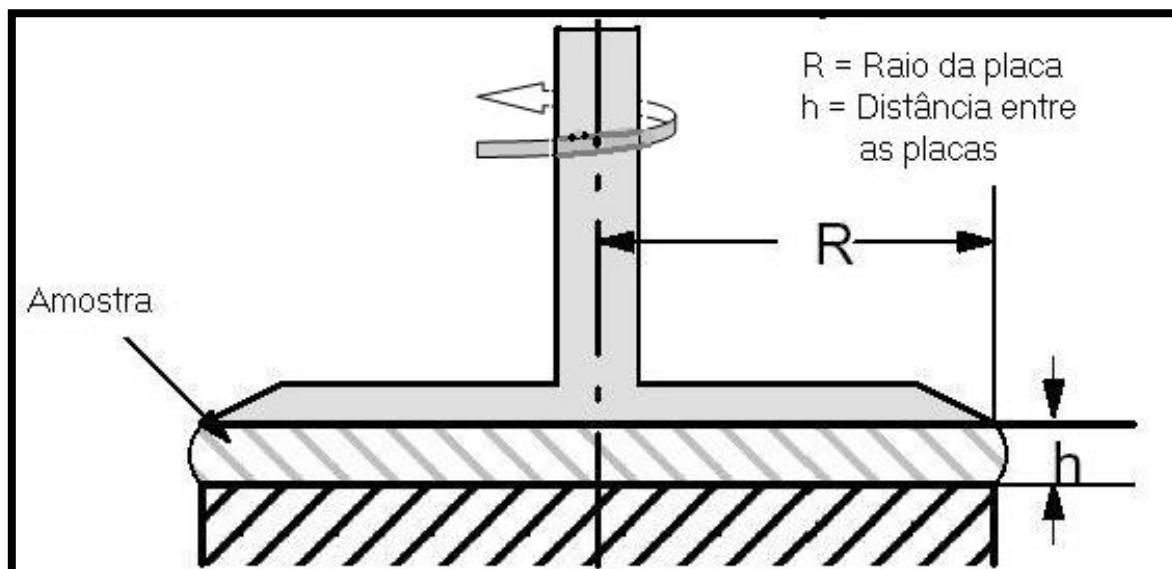


FONTE: SCHARAMM, 2000.

onde:

O reômetro rotacional com o sistema de duas placas paralelas em forma de disco (SCHARAMM, 2000), pode ser visualizado na Figura 2.21. O sistema placa-placa é determinado pelo raio R da placa e a distância h entre as placas, sendo que esta distância pode variar (diferentes taxas de cisalhamento), não podendo ser menor que 0,3 mm e maior que 3 mm (SCHARAMM, 2000). O sistema placa-placa é indicado para materiais não-homogêneos, com partículas grandes. A altura entre as placas deve ser 3 vezes maior que o tamanho da maior partícula do material a ser medido reologicamente (SCHARAMM, 2000).

FIGURA 2.21. SISTEMA DE PLACAS PARALELAS



FONTE: SCHARAMM, 2000.

2.4. FUNDAMENTOS DA COLORIMETRIA

2.4.1. A cor na indústria de alimentos

É fácil entender porque a cor é um importante atributo na indústria de alimentos. Frequentemente julga-se a qualidade dos alimentos baseados na cor. Nos locais de venda de alimentos, raramente os consumidores são permitidos provar os produtos alimentícios antes de comprá-los. No entanto, eles podem observar esses produtos. Os consumidores fazem uma decisão de julgamento amplamente baseado na aparência geral do alimento, incluindo a cor. Existe uma relação direta entre a cor e o sabor dos alimentos. Os processadores de alimentos são limitados as suas habilidades para ajustar a cor do produto final. Devido a isto, eles prestam estrita atenção nas cores dos ingredientes e as mudanças que ocorrem em cada passo da produção. Os instrumentos de medida de cor são usados para checar a cor dos ingredientes e para avaliar a eficiência do processo na obtenção e manutenção da cor do produto desejado. Os sistemas de medidas de cor são utilizados para medir uma ampla faixa de produtos alimentícios. Frutas e vegetais, tanto “in natura” como processados, produtos lácteos, carnes e produtos cárneos (incluindo peixe e aves), cereais, óleos, xaropes, açúcares e bebidas (GOOD, 2007).

Há muitos benefícios da medida quantitativa das cores dos alimentos:

- Melhoria nas comunicações entre fornecedor e consumidor;
- Cor do produto consistente;
- Melhoria do sabor do produto;
- Desperdício reduzido;
- Densidade do produto uniforme;
- Melhoria da satisfação do consumidor.

2.4.2. A cor e seus parâmetros

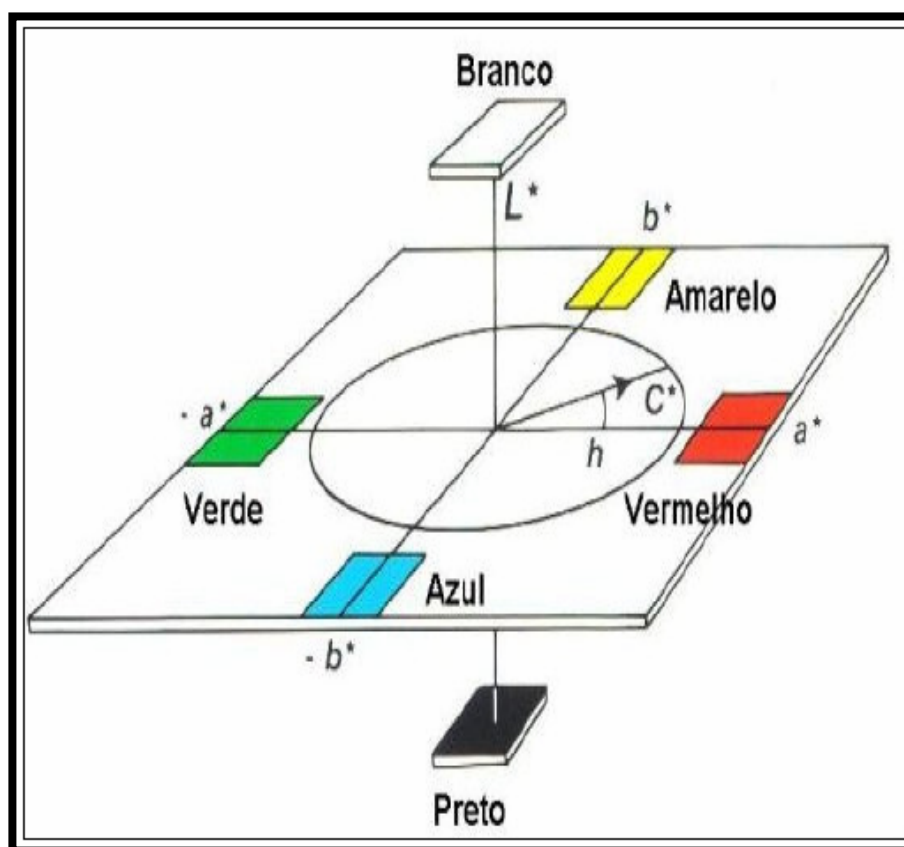
Colorimetria refere-se à ciência e a tecnologia usada para quantificar e descrever (pela ajuda de modelos matemáticos), as percepções humanas da cor. A percepção das cores pelos olhos não é um processo meramente visual, mas sim psico-visual. A cor é algo que se vê com os olhos e se interpreta com o cérebro é o resultado da interação da luz com os materiais. Para a física ótica, a cor é definida como um feixe de radiações luminosas com uma determinada distribuição espectral. Os materiais transferem a luz que chega a eles de forma que a luz transmitida tem diferente distribuição espectral. A composição química e a estrutura do material vão definir a capacidade deste de alterar a distribuição espectral da luz (CALVO & DURÁN, 1997).

A CIE (Commision Internationale de L'Eclairage) definiu os valores triestímulos em função da integração da distribuição espectral relativa de potência do iluminante (S_λ), as funções do observador ($\bar{X}_\lambda, \bar{Y}_\lambda, \bar{Z}_\lambda$) e a função espectral de radiância do objeto (R_λ). Esses valores são obtidos aproximadamente, pelo somatório do produto da DEP (Distribuição Espectral da Potência), dos valores do observador e dos fatores de reflectância com intervalo de medição de 5 nm e faixa de comprimento de onda de 380nm a 780nm para objetos. Para fontes de luz os fatores de reflectância não são incluídos. Os diagramas de cromaticidade mostram apenas proporções de valores triestímulos (X, Y e Z) e não suas reais magnitudes, eles são aplicados estritamente a cores que tem a mesma luminância. Em geral as cores diferem entre si tanto em cromaticidade quanto em luminância, e algum método que combine estas variáveis se torna necessário. Como os valores X, Y e Z definem um espaço psicofísico que não é real, a CIE recomendou o uso de um dos dois espaços de cor alternativos, CIELAB ou

CIELUV, que incluem em fator de luminância em um plano de cromaticidade (BERNS, 2000).

No espaço psicométrico CIELAB as cores são descritas ou por luminosidade (L^*), coordenada a^* (conteúdo do vermelho ao verde) e coordenada b^* (conteúdo do amarelo ao azul) ou pelo uso de coordenadas cilíndricas de luminosidade (L^*), tonalidade (h°) e o croma (C^*), relacionadas diretamente com as coordenadas de Munsell. A Figura 2.22 apresenta o significado geométrico destes conjuntos de coordenadas colorimétricas.

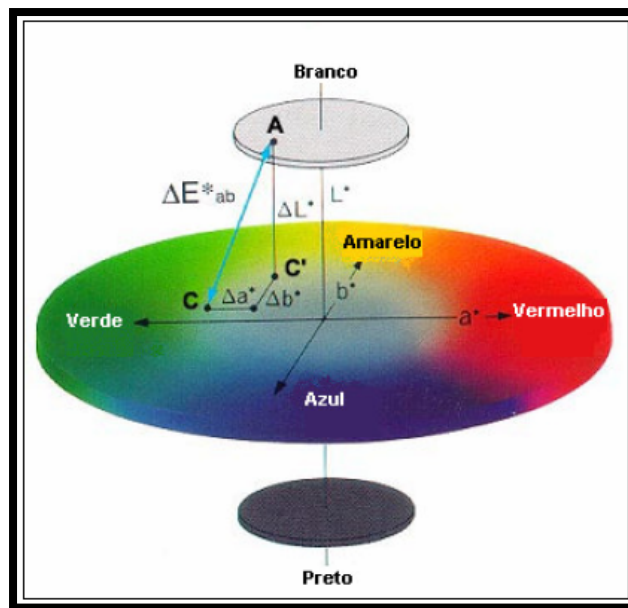
FIGURA 2. 22. O SIGNIFICADO GEOMÉTRICO DAS COORDENADAS L^* , a^* , b^* , h° e C^*



FONTE: HUNTER LAB, 2007

No espaço CIELAB é possível quantificar as diferenças em termos psicométricos de ΔL^* , Δa^* , Δb^* e ΔE^* ou ΔC^* , ΔH^* , de acordo com a Figura 2.23. A diferença total da cor é denominada pela expressão ΔE^*

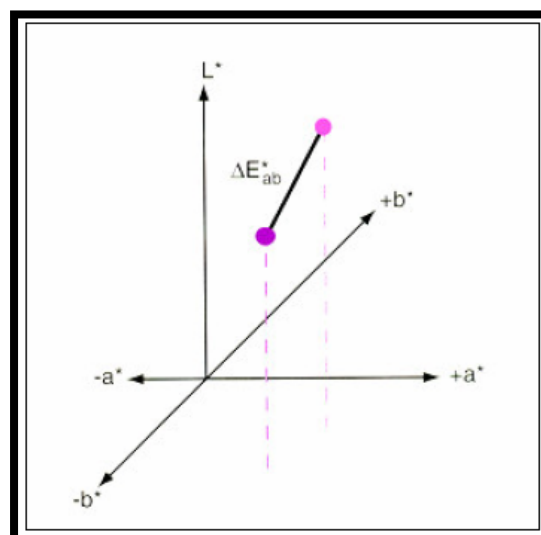
FIGURA 2. 23. DIAGRAMA DE CÁLCULO DE ΔE^* NO DIAGRAMA CIELAB



FONTE: HUNTER LAB, 2007

A diferença de cor entre dois estímulos, por exemplo, o padrão e a amostra pode ser quantificada no diagrama L^* , a^* e b^* (Figura 2.24), proposto por BERNES (2000), cuja distância entre duas posições é obtida de acordo com a equação 2.24. A tonalidade é o atributo da percepção visual onde a cor é percebida como vermelha, amarela, verde azul, púrpura, etc. As cores branca, preta e cinza puro não possuem tonalidade. A fórmula matemática que representa a tonalidade é descrita pela equação 2.25

FIGURA 2. 24. REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DE DOIS ESTÍMULOS NO ESPAÇO L^* a^* b^*



FONTE: BERNES, 2000

$$\Delta E^* = [(L^*_o - L^*)^2 + (a^*_o - a^*)^2 + (b^*_o - b^*)^2]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Equação 2.24}$$

$$h^o = \text{arc tang} \frac{b^*}{a^*} \quad \text{Equação 2.25}$$

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. POLPAS DE FRUTAS VERMELHAS

As polpas de morango (*Fragaria vesca*), amora-preta (*Rubus spp*) e framboesa (*Rubus idaeus*) foram compradas da marca MAIS FRUTA. O objetivo de se utilizar as polpas comerciais foi obter uma matéria-prima padronizada e diminuir possíveis interferentes relacionados ao tamanho das partículas das polpas produzidas em escala-piloto.

3.1.1. Análises físico-químicas das polpas de frutas vermelhas (integral e centrifugada)

Os sólidos solúveis totais (°Brix) e pH foram determinados usando um refratômetro (WY1A; ABBE, USA) e pHmetro (model 710 A; Orion Research, Boston, USA) à 20°C respectivamente. A acidez titulável e a umidade das polpas foram medidas de acordo com a metodologia descrita na A.O.A.C, (2000).

3.2. EXTRAÇÃO DAS PECTINAS

Uma amostra de cada polpa de fruta vermelha (100g) estudada neste trabalho foi colocada em refluxo em etanol quente (95°C) por 30 minutos. Subseqüentemente, a amostra foi resfriada a temperatura ambiente (25°C), lavada com etanol 80% (v/v) e filtrada com filtro Whatman nº 1. O resíduo insolúvel em álcool, denominado (RIA) foi seco em estufa na temperatura de 40°C por 24 horas, pesado e armazenado em dessecador.

3.2.1. Conteúdo de ácido galacturônico das pectinas extraídas

O conteúdo de ácido galacturônico das pectinas extraídas das três polpas de frutas foi determinado através do uso de Espectrofotômetro na faixa de onda de 520nm pelo método alcalino do m-hidroxibifenil, de acordo com a metodologia clássica de BLUMENKRANTZ & ASBOE-HANSEN, (1973), utilizando o ácido D-Galacturônico mono-hidratado (Voigt Global, Kansas City, USA) como padrão.

3.2.2. Grau de esterificação das pectinas

A determinação do grau de esterificação (DE) das amostras de pectinas foi conduzida de acordo com a metodologia proposta por MONSOOR et al. (2001). Foi utilizado um Espectrofotômetro Bomen Infra-Vermelho Transformada de Fourier (FT-IR), (Bomen Inc., Canadá) com um disco de KBr. Os espectros FT-IR foram obtidos por co-adicionar 32 varreduras (“scans”) utilizando uma resolução de 4.0 cm^{-1} . Os espectros foram coletados usando um disco branco, o qual foi subtraído do espectro de cada amostra de pectina para compensar a absorção do CO_2 e umidade do ar. A seguinte equação foi usada para calcular o grau de esterificação (GE) das amostras de pectinas:

$$\text{GE} = \left[\frac{\text{APGCE}}{(\text{APGE} + \text{APGCNE})} \right] \times 100 \quad \text{Equação 3.1}$$

onde, APGCE é a área dos picos dos grupos carboxílicos esterificados e APGCNE é a área dos picos dos grupos carboxílicos não-esterificados. Picos na faixa de $1760 - 1745\text{ cm}^{-1}$ indicam os grupos ester-carboxílicos (COO-R) e aqueles na faixa de $1640-1620$ indicam os grupos não-ester carboxílicos (COO-). Três replicatas da análise de FTIR foram realizadas.

3.2.3. Determinação da massa molecular média (M_w)

A massa molecular média das pectinas extraídas das polpas de frutas vermelhas foi estimada aplicando a equação de Mark Houwink-Sakurada, relacionando $[\eta]$ com M_w (ARSLAN, 1995).

$$[\eta] = k[M_w]^a \quad \text{Equação 3.2}$$

onde, K e a são constantes e $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca definida de acordo com a equação 3.3:

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_r - 1}{C} \right) \quad \text{Equação 3.3}$$

onde, η_r é a viscosidade relativa (solução para solvente) e C é a concentração de pectina. Ambas as constantes K e a dependem da temperatura e das características do

solvente e do soluto. No caso de solução de pectina em tampão fosfato de sódio (0,1 mol. L⁻¹; pH 7,0) pode-se assumir o valor de K como 0,3 e a como 0,613 (ARSLAN, 1995). A determinação foi feita na faixa de concentração de pectina de 1,0 a 9,0 g.L⁻¹ em triplicata. A medição das viscosidades foi realizada a 25°C utilizando um reômetro Haake Reostress 600 (Haake, Karlsruhe, Alemanha), utilizando um sistema cone-placa (C-60/2° Ti).

3.2.4. Preparação dos sistemas pécticos

A pectina extraída de cada polpa foi incorporada em água destilada sob agitação magnética a 25°C por 24h em uma concentração de 5% (p/v) com o objetivo de obter os sistemas pécticos.

3.3. MEDIDAS REOLÓGICAS

3.3.1. Amostras

Para a realização dos ensaios reológicos foram utilizadas polpas de morango, amora-preta e framboesa na sua forma integral e centrifugada para a obtenção das misturas ternárias. As polpas foram centrifugadas em centrífuga SORVAL a 9000 rpm durante 20 minutos, com o objetivo de eliminar os sólidos insolúveis (VIDAL, 2000). O objetivo de estudar misturas ternárias das polpas de frutas vermelhas na forma centrifugada é que nesta forma estas se assemelham muito ao suco comercial. A Figura 3.1 apresenta as amostra de polpas vermelhas utilizadas neste estudo.

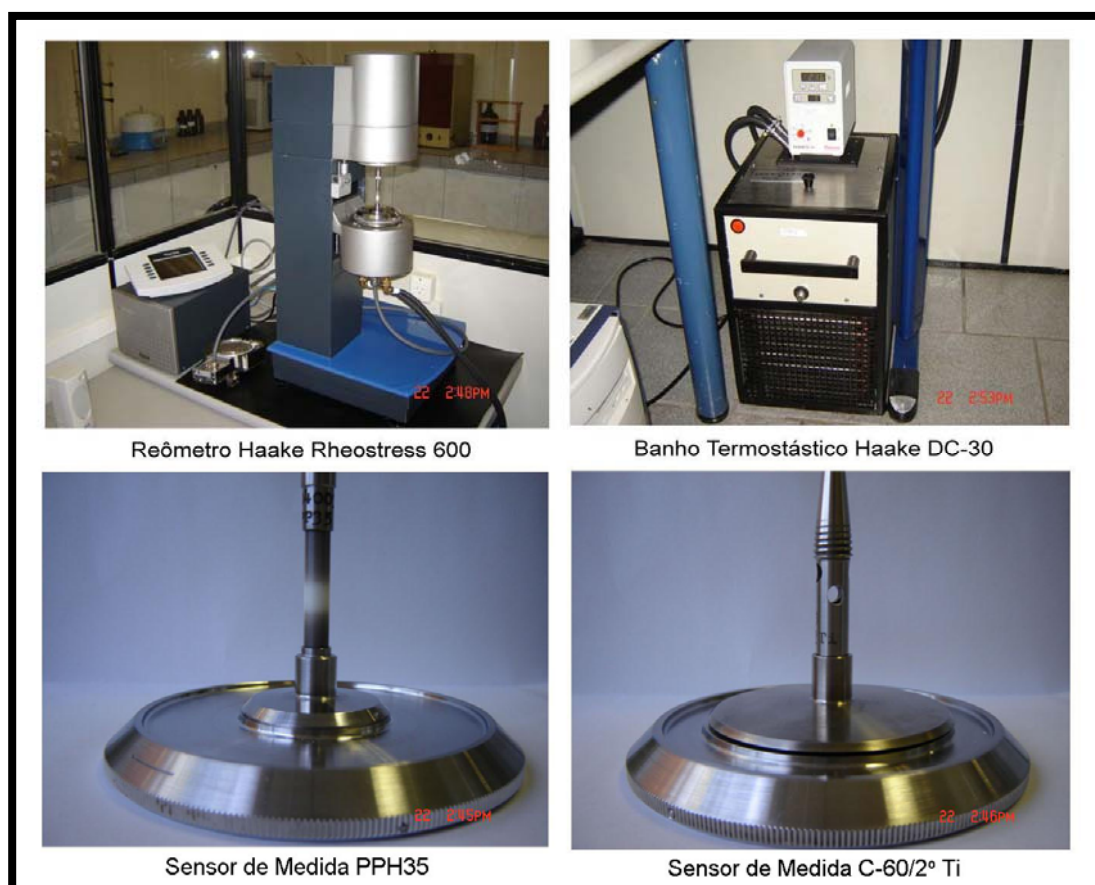
FIGURA 3.1. POLPAS DE FRUTAS VERMELHAS. DA ESQUERDA PARA DIREITA, MORANGO, FRAMBOESA E AMORA-PRETA



3.3.2. Análises reológicas da polpa integral e centrifugada – Regime não-oscilatório

O estudo do comportamento de fluxo das misturas ternárias de polpas de frutas vermelhas (obtidas por delineamento experimental) na forma integral e centrifugada (centrífuga Sorval, 9000 RPM) em regime não-oscilatório foi realizado em um reômetro Haake Rheostress 600 (Haake, Karlsruhe, Alemanha). Para as misturas utilizando a polpa integral utilizou-se um sensor tipo placas paralelas (sensor PP35H, com 35 mm de diâmetro e 1,5mm de abertura). Para as misturas utilizando as polpas de frutas vermelhas centrifugadas utilizou-se um sensor tipo cone-placa (C-60/2° Ti, com abertura de 100 μ m). As curvas de fluxos foram obtidas de acordo com HAMINIUK et al. (2006a). Um banho termostático Haake DC-30 e um sistema de controle de temperatura universal Haake (Haake, Karlsruhe, Alemanha) foram utilizados para ajustar a temperatura das misturas ternárias. As medidas foram realizadas a 20°C por ser a temperatura da polpa descongelada no ambiente e a 60°C por corresponder a temperatura de pasteurização industrial (BRANCO, 2001; TORALLES et al. 2006). A Figura 3.2 apresenta o reômetro, o banho termostático e os sensores de medidas utilizados neste trabalho.

FIGURA 3.2. RÊOMETRO, BANHO TERMOSTÁTICO E SENSORES DE MEDIDAS UTILIZADOS NESTE TRABALHO



Para a realização das análises reológicas, foi utilizado para cada medida 1 mL de amostra (de acordo com orientação do fabricante) sendo esta mantida por 1 minuto antes da análise para estabilização da temperatura. A amostra não foi reutilizada após o aquecimento, devido às mudanças nas propriedades reológicas (CHAKRABANDHU & SINGH, 2005). Para cada corrida experimental a curva ascendente teve uma duração de 2 minutos (correspondente a 4,8 segundos x 25 pontos), com a taxa de cisalhamento variando de 0 a 300 s⁻¹ e 2 minutos para a curva descendente com a taxa de cisalhamento variando de 300 a 0 s⁻¹. Para ambas as curvas (ascendente e descendente), obtiveram-se 25 pontos de tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento, resultando em 50 pontos, dos quais foi calculado o valor médio da tensão de cisalhamento para cada taxa de cisalhamento. Três corridas experimentais foram feitas para cada mistura ternária obtida pelo delineamento experimental, e a tensão de cisalhamento resultante foi à média de três valores experimentais. O efeito de tixotropia não foi observado nas misturas ternárias.

Os dados reológicos de taxa de cisalhamento e tensão de cisalhamento das misturas ternárias (polpa integral) foram ajustados ao modelo de Herschel-Bulkley. Os dados reológicos de taxa de cisalhamento e tensão de cisalhamento das misturas ternárias (polpa centrifugada) foram ajustados ao modelo de Casson.

3.3.3. Análises reológicas dos sistemas pécticos – Regime oscilatório

As análises reológicas em regime oscilatório foram realizadas em reômetro Haake Rheostress 600 (Haake, Karlsruhe, Alemanha), acoplado a um sensor cone-placa (C-60/2° Ti, com abertura de 100µm) a 20°C. Segundo SCHARAM (2000), quanto menor o tamanho da abertura entre o cone e a placa, mais confiáveis serão os valores obtidos. Antes de realizar as análises dos espectros mecânicos (módulos G' e G'' em função da frequência) foi realizada uma varredura de tensão na faixa de 0 a 100 Pa em diferentes valores de frequência (0,05 Hz, 0,1Hz e 1Hz) com o objetivo de determinar a região viscoelásticas de cada sistema péctico. A região viscoelastica é conhecida por ser a região onde a estrutura do gel é preservada, ou seja, os módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') são independentes da frequência. Neste estudo, após a varredura de tensão, os valores de tensão determinados para a varredura de frequência foram 10 Pa para o sistema péctico de morango (SPM) e 1 Pa para os sistemas pécticos de amora-preta (SPA) e framboesa (SPF). A varredura de frequência

nas amostras dos sistemas pécticos foi feita em deformação oscilatória de baixa amplitude, na faixa de 0,01 a 10Hz. Os testes de reologia oscilatória foram realizados em duplicata.

3.3.4. Análises reológicas dos sistemas pécticos – Regime oscilatório (varredura de temperatura e tempo).

Com o objetivo de melhor caracterizar os sistemas pécticos foi avaliado a estabilidade desses em função da temperatura e do tempo. Para a varredura de temperatura utilizou-se uma frequência de 1Hz e uma deformação de 5%, com a temperatura variando de 20 a 60°C com uma taxa de aquecimento de 0,017°C/s. Em relação ao estudo dos sistemas pécticos em função do tempo de deformação oscilatória, utilizou-se uma frequência de 1Hz e uma deformação de 5% em um intervalo de tempo de 30 minutos (1800s).

3.4. FORMULAÇÃO E DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

As proporções de polpas nas misturas ternárias foram definidas através a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) utilizando um delineamento simplex-centróide expandido de 10 tratamentos, com o objetivo de obter as formulações. A Tabela 3.1 apresenta o delineamento estatístico usado para a formulação das misturas ternárias com as polpas de frutas vermelhas integrais e centrifugadas.

TABELA 3.1. DELINEAMENTO SIMPLEX-CENTRÓIDE EXPANDIDO DE 10 TRATAMENTOS PARA AS MISTURAS DE POLPAS MORANGO, AMORA-PRETA E FRAMBOESA.

Formulações	X'1	X'2	X'3
1	1	0	0
2	0	1	0
3	0	0	1
4	1/2	1/2	0
5	1/2	0	1/2
6	0	1/2	1/2
7	1/3	1/3	1/3
8	2/3	1/6	1/6
9	1/6	2/3	1/6
10	1/6	1/6	2/3

X'1 – Polpa de Morango. X'2 – Polpa de Amora-Preta. X'3 – Polpa de Framboesa

As respostas avaliadas para cada formulação (polpa integral) foram o índice de comportamento (n), coeficiente de consistência (K), tensão inicial (τ_0) e viscosidade aparente (η_{ap}). para a polpa integral utilizando o modelo de Herschel-Bulkley e a tensão inicial (K_{oc}) e a viscosidade plástica de Casson (K_c) para a polpa centrifugada utilizando o modelo de Casson. A análise estatística foi conduzida utilizando o valor de cada replicata com o objetivo de se obter a análise de falta de ajuste (Lack-of-fit). A Metodologia de Superfície de Resposta permite a modelagem dos resultados usando equações de segunda-ordem. Modelos de regressão múltipla [quadrático (equação 3.6) e cúbico especial (equação 3.7)] foram utilizados para os quatro parâmetros reológicos estudados pelo modelo H-B e pelos dois parâmetros pelo modelo de Casson:

$$Y = \beta'_1 X'_1 + \beta'_2 X'_2 + \beta'_3 X'_3 + \beta'_1 \beta'_2 X'_1 X'_2 + \beta'_1 \beta'_3 X'_1 X'_3 + \beta'_2 \beta'_3 X'_2 X'_3$$

Equação 3.4

$$Y = \beta'_1 X'_1 + \beta'_2 X'_2 + \beta'_3 X'_3 + \beta'_1 \beta'_2 X'_1 X'_2 + \beta'_1 \beta'_3 X'_1 X'_3 + \beta'_2 \beta'_3 X'_2 X'_3 + \beta'_1 \beta'_2 \beta'_3 X'_1 X'_2 X'_3$$

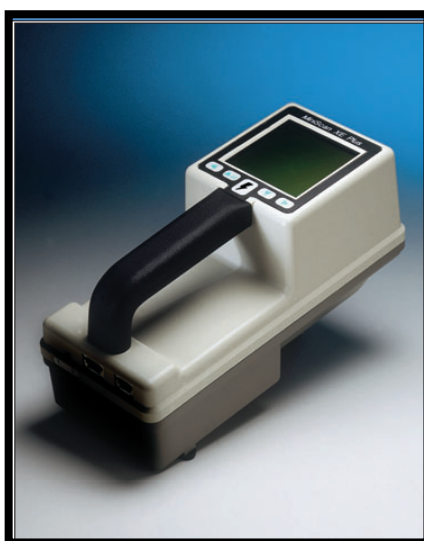
Equação 3.5

onde, Y é a variável reológica, β é o coeficiente gerado pela regressão múltipla e X é a proporção das polpas. De acordo com VAIKOUSI & BILIADERIS, (2005), uma análise de variância é produzida para cada resposta, testando o valor de cada modelo aplicado e determinando se um modelo mais complexo obteria um melhor ajuste. Se o teste-F para o modelo é significativo ($P \leq 0,05$), há evidência que o modelo pode explicar a variação da resposta. Por esta razão os modelos quadráticos e cúbicos especial foram usados para representar as respostas reológicas.

3.5. ANÁLISE COLORIMÉTRIA DAS MISTURAS TERNÁRIAS DA POLPA INTEGRAL.

As cores da superfície das misturas ternárias das polpas integrais foram medidas com um colorímetro portátil HunterLab MiniScan XE Plus (Hunter Associates Laboratory Inc., Reston, USA), (Figura 3.3) com o objetivo de se verificar o efeito da temperatura nos parâmetros colorimétricos. As análises foram feitas em quadriplicata e os parâmetros L^* , a^* e b^* foram utilizados como respostas e modelados através da Metodologia de Superfície de Resposta, de acordo com o item 3.4. A resposta L^* indica a luminosidade do branco ao preto, a^* indica o eixo da cromaticidade do verde (-) ao vermelho (+) e o b^* o eixo da cromaticidade do azul (-) ao amarelo (+). As análises foram realizadas nas temperaturas de 20°C e 60°C, sendo que as amostras foram mantidas em cada temperatura por 15 minutos antes da análise para a estabilização da temperatura. O instrumento, equipado com iluminante $D_{65}/10^\circ$ foi calibrado utilizando uma placa preta e uma cerâmica padrão branca ($X = 78,9$, $Y = 83,9$, $Z = 88,9$).

FIGURA 3.3. COLORÍMETRO HUNTERLAB MINISCAN XE PLUS.



3.6. ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os dados das curvas de fluxo para a polpa integral foram ajustados pelo modelo de Herschel-Bulkley e para a polpa centrifugada foram ajustados pelo modelo de Casson utilizando o Software ORIGIN 7.0 (OriginLab Corporation, MA, USA) com o objetivo de se obter os parâmetros reológicos (n , K , τ_0 e η_{ap}) e os parâmetros estatísticos (R^2 e χ^2). Os valores do coeficiente de determinação (R^2) e chi-quadrado (χ^2) foram usados para avaliar a qualidade do ajuste dos resultados experimentais ao modelo H-B e Casson. A análise estatística das respostas reológicas foi conduzida utilizando o Software STATISTICA 7.1 (StatSoft, Tulsa, OK, USA). Análises de significância de falta de ajuste (mede a qualidade e repetibilidade das replicatas obtidas), erro puro e significância do modelo foram usadas para avaliar a adequação dos dados experimentais aos modelos utilizados. Após a análise multi-fator de variância e predição de modelos de segunda ordem, gráficos de contorno foram gerados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

A Tabela 4.1 apresenta as análises físico-químicas realizadas nas polpas integrais e centrifugadas de frutas vermelhas. Para as pectinas extraídas determinou-se o grau de esterificação, massa molecular média, viscosidade intrínseca e conteúdo de ácido galacturônico, sendo que estes valores podem ser encontrados na Tabela 4.2. Relacionado às características físico-químicas das polpas integrais e centrifugadas pode-se observar que não houve uma variação considerável com o processo de remoção dos sólidos insolúveis. Recentemente VIDAL et al. (2006) estudaram as características reológicas da polpa de manga na forma integral e centrifugada e de acordo com este estudo não houve diferença significativa nos valores de pH e sólidos solúveis com o processo de centrifugação. No entanto, em relação aos sólidos insolúveis houve diferença significativa ($P \leq 0,05$).

TABELA 4.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS POLPAS INTEGRAIS E CENTRIFUGADAS DAS POLPAS DE FRUTAS VERMELHAS

Parâmetros	Polpa de Morango	Polpa de Amora- Preta	Polpa de Framboesa
Polpas Integrais			
Sólidos Solúveis (°Brix)	6,10	5,75	6,95
pH	3,60	3,60	3,30
Acidez Titulável (g/100ml*)	0,69	0,57	1,09
Umidade (%)	92,48	93,15	92,10
Polpas Centrifugadas			
Sólidos Solúveis (°Brix)	6,08	5,75	6,90
pH	3,58	3,62	3,35
Acidez Titulável (g/100ml)	0,71	0,54	1,00

* Expresso em ácido cítrico

Através da análise da Tabela 4.2 fica evidente a diferença entre os valores obtidos para os quatro parâmetros determinados para as três polpas estudadas. Em relação ao conteúdo de ácido galacturônico, o qual corresponde a 70% da estrutura primária das pectinas, houve diferença significativa entre os valores obtidos, sendo que a pectina extraída da polpa de morango apresentou a maior quantidade de ácido galacturônico em comparação com as outras pectinas extraídas. Este comportamento se repete em relação aos dados obtidos para a massa molecular média, viscosidade intrínseca e grau de esterificação, apresentando a pectina de morango os maiores valores. As três pectinas extraídas podem ser consideradas como pectinas com alto grau de metoxilação, devido apresentarem mais de 50% das carbonilas esterificadas com grupos metil ($-\text{COOCH}_3$).

TABELA 4.2. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICA DAS PECTINAS EXTRAÍDAS DAS POLPAS DE MORANGO, AMORA-PRETA E FRAMBOESA.

Parâmetros	Pectina de Morango	Pectina de Amora- Preta	Pectina de Framboesa
Ácido Galacturônico ($\mu\text{g/mL}$)	56,50	27,87	43,77
Massa Molecular (g/mol)	101.434	62.865	78.332
Viscosidade Intrínseca (mL/g)	351,49	262,15	299,99
Grau de Esterificação (%)	67,28	56,61	61,82

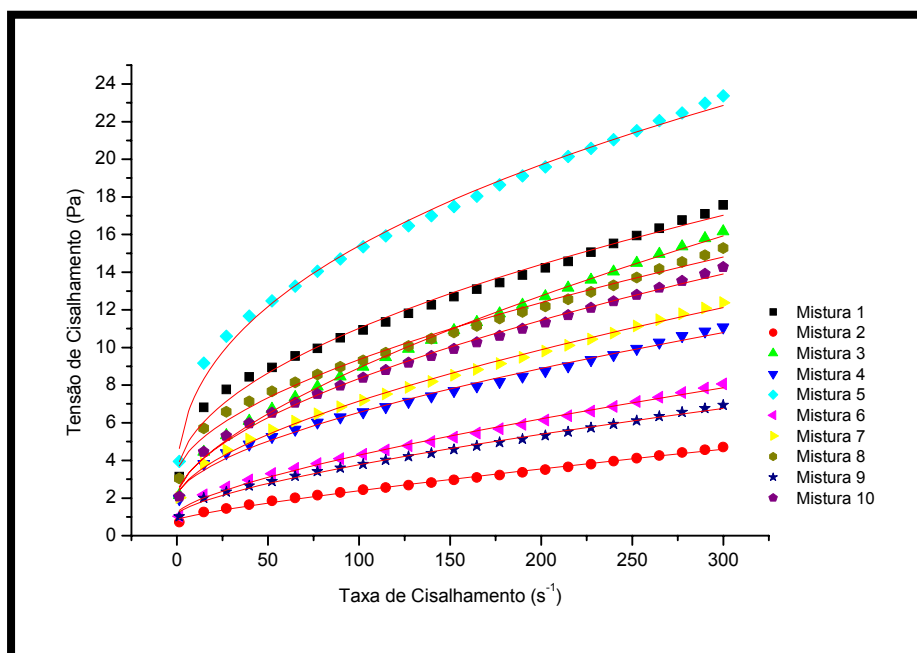
4.2. COMPORTAMENTO REOLÓGICO

4.2.1. Reologia não-oscilatória – curvas de fluxo (Polpas integrais)

As curvas de fluxo das misturas ternárias nas temperaturas de 20°C e 60°C estão plotadas nas Figuras 4.1 e 4.2. Os pontos marcados representam os valores médios dos dados experimentais (reogramas) e as linhas contínuas são o resultado do ajuste pelo modelo de Herschel-Bulkley. De acordo com os dados do índice de

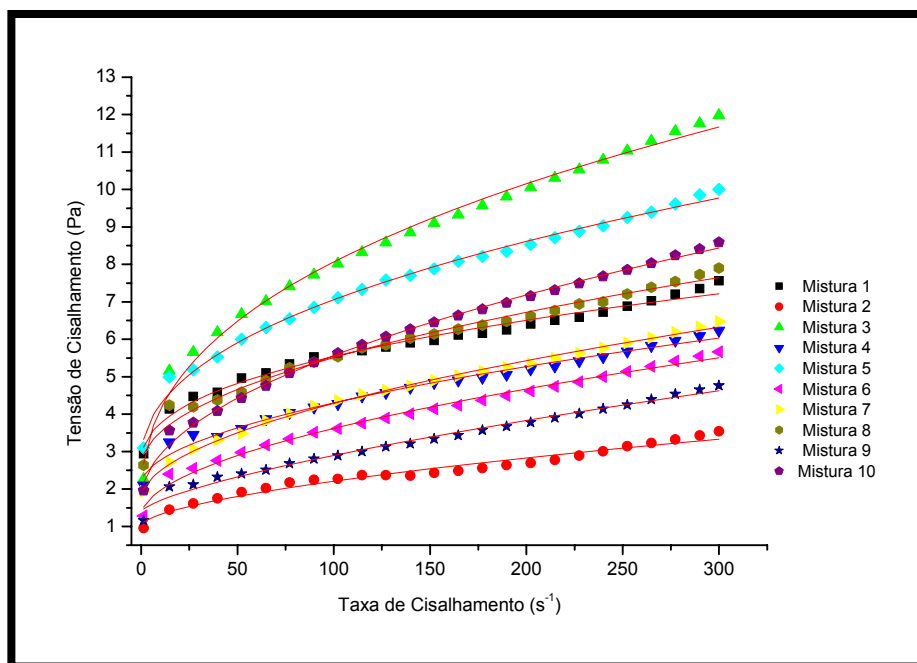
comportamento do fluido (n) apresentados na Tabela 4.3 (20°C) e 4.4 (60°C), todas as dez misturas apresentaram comportamento pseudoplástico ($n < 1$). Estes resultados estão em concordância com BRANCO & GASPARETTO, (2003) estudando o comportamento reológico de misturas ternárias de polpa de manga e sucos de laranja e cenoura, onde as misturas ternárias apresentaram comportamento de um fluido não-Newtoniano.

FIGURA 4.1. CURVAS DE FLUXO DAS MISTURAS TERNÁRIAS DE MORANGO, FRAMBOESA E AMORA-PRETA AJUSTADAS PELO MODELO DE HERSCHEL-BULKLEY NA TEMPERATURA DE 20°C. SENSOR DE MEDIDA PPH35 COM ABERTURA 1,5mm.



Os reogramas ajustados pelo modelo de Herschel-Bulkley apresentaram altos valores de coeficiente de determinação (R^2) e baixos valores de chi-quadrado (χ^2), sendo que na temperatura de 20°C, os valores de R^2 variaram entre 0,983 e 0,998 e para a temperatura de 60°C, variaram entre 0.972 e 0.997.

FIGURA 4.2 CURVAS DE FLUXO DAS MISTURAS TERNÁRIAS DE MORANGO, FRAMBOESA E AMORA-PRETA AJUSTADAS PELO MODELO DE HERSCHEL-BULKLEY NA TEMPERATURA DE 60°C. SENSOR DE MEDIDA PPH35 COM ABERTURA 1,5mm.



Vários relatos são encontrados na literatura mostrando que as polpas de frutas comportam-se como fluidos não-Newtonianos, com comportamento pseudoplástico. PELEGRINE et al. (2002) determinaram que as polpas de abacaxi e manga são fluidos pseudoplásticos, a medida que suas viscosidades aparentes diminuem com um aumento na taxa de cisalhamento e por apresentarem índice de comportamento menor que a unidade. KROKIDA et al. (2001) realizaram um estudo comparando vários dados reológicos disponíveis na literatura para polpas de frutas, incluído goiaba, framboesa, abacaxi, damasco, maçã, manga, tamarindo, groselha-preta e encontrou que todas estas polpas de frutas apresentam comportamento pseudoplástico.

As Tabelas 4.3 e 4.4 apresentam o delineamento experimental com as 10 formulações utilizadas neste trabalho bem como as respostas reológicas tensão inicial, índice de comportamento, coeficiente de consistência e viscosidade aparente. Os dados das Tabelas 4.3 e 4.4 estão plotados nas Figuras 4.3 a 4.6. Comparando os dados reológicos das duas tabelas pode-se observar que com o aumento da temperatura ocorreu uma redução significativa nos quatro parâmetros reológicos obtidos pelo ajuste ao modelo de Herschel-Bulkley. Os parâmetros reológicos foram

estatisticamente significativos ($P \leq 0,05$) em relação à proporção de polpas vermelhas nas misturas.

TABELA 4.3. DELINEAMENTO SIMPLEX-CENTROIDE EXPANDIDO DE 10 TRATAMENTOS PARA AS MISTURAS DAS POLPAS DE MORANGO, FRAMBOESA E AMORA-PRETA

Misturas	Componentes Originais (codificados)			Respostas			
	X'1	X'2	X'3	τ_0	K	n	η_{ap}
1	1	0	0	4.01	0.61	0.54	110.56
2	0	1	0	0.86	0.04	0.82	22.96
3	0	0	1	2.19	0.94	0.65	88.15
4	1/2	1/2	0	2.25	0.32	0.61	76.16
5	1/2	0	1/2	2.81	1.72	0.38	94.27
6	0	1/2	1/2	1.30	0.12	0.70	41.34
7	1/3	1/3	1/3	2.06	0.29	0.62	70.60
8	2/3	1/6	1/6	3.20	0.47	0.58	97.73
9	1/6	2/3	1/6	1.03	0.11	0.69	36.29
10	1/6	1/6	2/3	1.96	0.37	0.57	71.59

X'1 – Polpa de morango. X'2 – Polpa de amora-preta. X'3 – Polpa de framboesa

τ_0 (Tensão inicial – Pa), K (Coeficiente de consistência – Pa.s^n), n (Índice de comportamento do fluido – adimensional) e η_{ap} (Viscosidade aparente – mPa.s). Os dados reológicos foram obtidos pelo modelo de Herschel-Bulkley. Todas as medidas foram conduzidas na temperatura de 20°C. Sensor de medida PPH35, com abertura de 1,5mm.

TABELA 4.4. DELINEAMENTO SIMPLEX-CENTROIDE EXPANDIDO DE 10 TRATAMENTOS PARA AS MISTURAS DAS POLPAS DE MORANGO, FRAMBOESA E AMORA-PRETA.

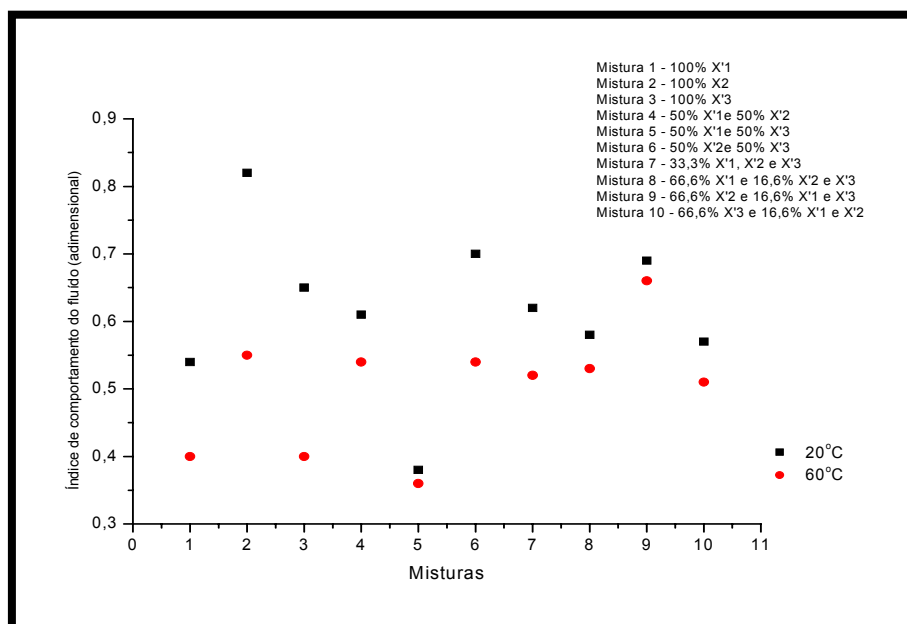
Misturas	Componentes Originais (codificados)			Respostas			
	X'1	X'2	X'3	τ_0	K	n	η_{ap}
1	1	0	0	2.43	0.47	0.40	53.04
2	0	1	0	0.91	0.08	0.55	21.96
3	0	0	1	1.57	0.37	0.40	75.24
4	1/2	1/2	0	2.33	0.23	0.54	44.53
5	1/2	0	1/2	2.38	0.54	0.36	67.38
6	0	1/2	1/2	1.43	0.19	0.54	32.03
7	1/3	1/3	1/3	1.75	0.22	0.52	40.88
8	2/3	1/6	1/6	2.58	0.30	0.53	53.79
9	1/6	2/3	1/6	1.06	0.06	0.66	27.54
10	1/6	1/6	2/3	1.53	0.33	0.51	52.86

X'1 – Polpa de morango. X'2 – Polpa de amora-preta. X'3 – Polpa de framboesa

τ_0 (Tensão inicial – Pa), K (Coeficiente de consistência – Pa.sⁿ), n (Índice de comportamento do fluido – adimensional) e η_{ap} (Viscosidade aparente – mPa.s). Os dados reológicos foram obtidos pelo modelo de Herschel-Bulkley. Todas as medidas foram conduzidas na temperatura de 60°C. Sensor de medida PPH35, com abertura de 1,5mm.

Nas Figuras 4.3 a 4.6 é demonstrado o efeito da temperatura nos parâmetros reológicos das misturas ternárias. De acordo com a Figura 4.3 todas as misturas tiveram valores de índice de comportamento (n) menores a 60°C quando comparados com os valores obtidos a 20°C. O índice de comportamento (n) quando comparado com outros parâmetros reológicos é somente influenciado levemente com o aumento da temperatura (KROKIDA et al. 2001).

FIGURA 4.3. EFEITO DA TEMPERATURA NO ÍNDICE DE COMPORTAMENTO NAS MISTURAS TERNÁRIAS COMPOSTA POR POLPAS DE MORANGO, FRAMBOESA E AMORA-PRETA. X'1 – MORANGO, X'2 – AMORA-PRETA E X'3 - FRAMBOESA



O comportamento do coeficiente de consistência (K) em relação ao aumento da temperatura é demonstrado na Figura 4.4. O coeficiente de consistência diminuiu com o aumento na temperatura, com um pequeno aumento na mistura 6 (50% de polpa de amora-preta e 50% de polpa de framboesa) a qual não mostrou ser estatisticamente significativa ($P \leq 0,05$). De acordo com KROKIDA et al. (2001) o tratamento térmico causa uma grande diminuição no coeficiente de consistência de um fluido não-Newtoniano, semelhante ao efeito da temperatura na viscosidade aparente de um fluido pseudoplástico. Na Figura 4.5 é apresentado o perfil da tensão inicial das misturas ternárias com o aumento da temperatura. Observa-se que os valores da tensão inicial (τ_0) diminuíram ou mantiveram-se constantes (misturas 2, 4, 6 e 9) com o aumento da temperatura. Este comportamento pode ser observado durante o processamento de alimentos em altas temperaturas quando a estrutura do alimento torna-se fraca (com conseqüente redução nos valores de tensão inicial). A τ_0 é um importante parâmetro de controle de qualidade para processos industriais, particularmente para comparar as características gerais de produtos feitos em diferentes linhas de produção (AHMED, 2004).

FIGURA 4.4. EFEITO DA TEMPERATURA NO COEFICIENTE DE CONSISTÊNCIA NAS MISTURAS TERNÁRIAS COMPOSTA POR POLPAS DE MORANGO, FRAMBOESA E AMORA-PRETA. X'1 – MORANGO, X'2 – AMORA-PRETA E X'3 – FRAMBOESA

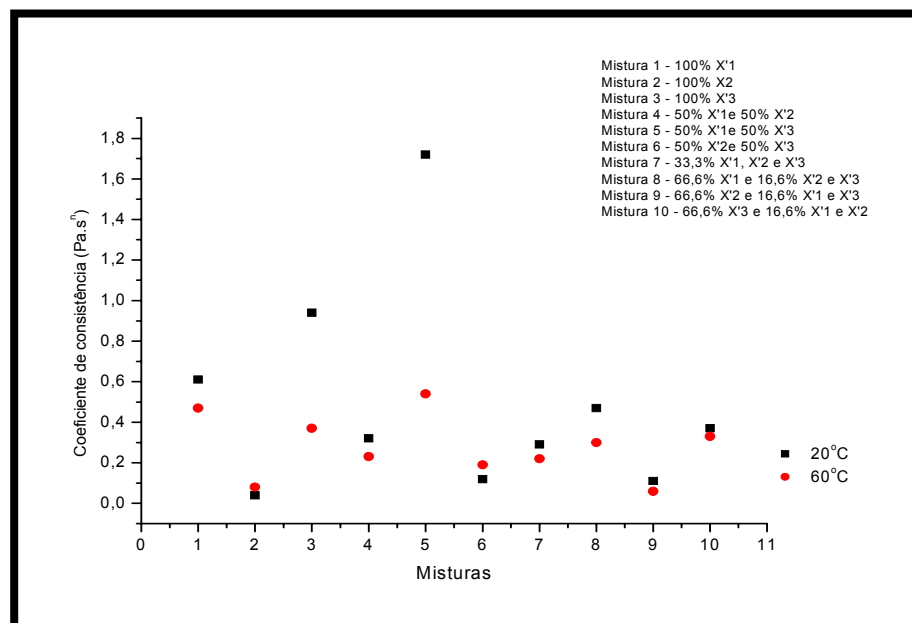
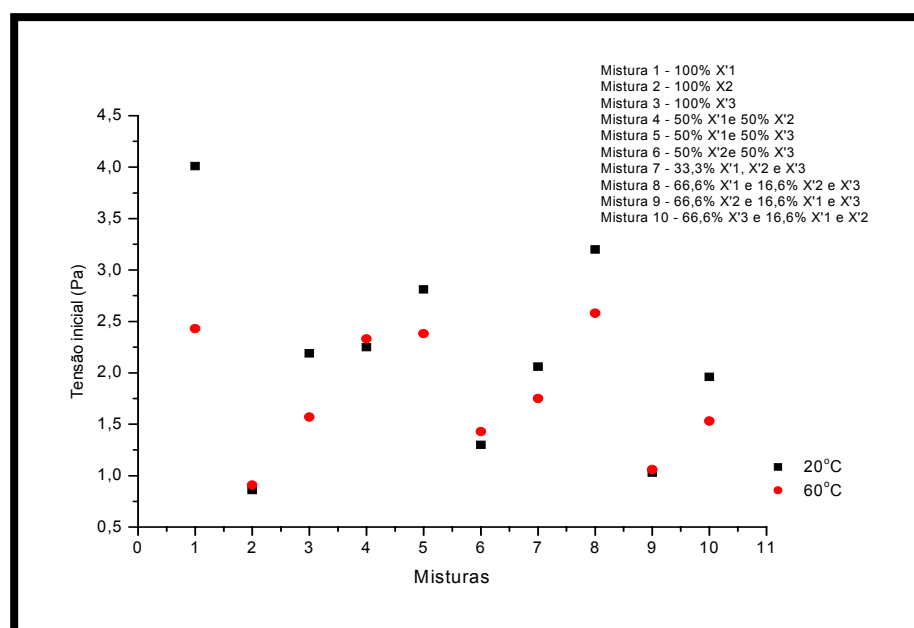


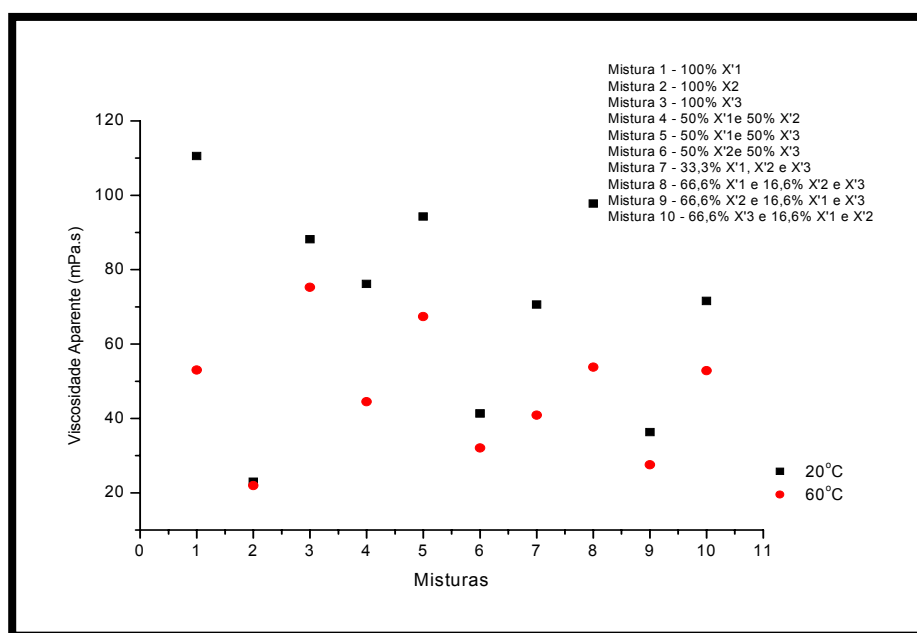
FIGURA 4.5. EFEITO DA TEMPERATURA NA TENSÃO INICIAL NAS MISTURAS TERNÁRIAS COMPOSTA POR POLPAS DE MORANGO, FRAMBOESA E AMORA-PRETA. X'1 – MORANGO, X'2 – AMORA-PRETA E X'3 – FRAMBOESA



A Figura 4.6 apresenta o efeito da temperatura na viscosidade aparente das misturas ternárias. Todos os valores de η_{ap} diminuíram com o aumento da temperatura.

De acordo com HAMINIUK et al. (2006c) a diminuição na viscosidade aparente com o aumento da taxa de cisalhamento e temperatura pode ser explicada pelo colapso estrutural da polpa causada pelas forças hidrodinâmicas geradas e o aumento do alinhamento das moléculas constituintes.

FIGURA 4.6. EFEITO DA TEMPERATURA NA VISCOSIDADE APARENTE NAS MISTURAS TERNÁRIAS COMPOSTA POR POLPAS DE MORANGO, FRAMBOESA E AMORA-PRETA.

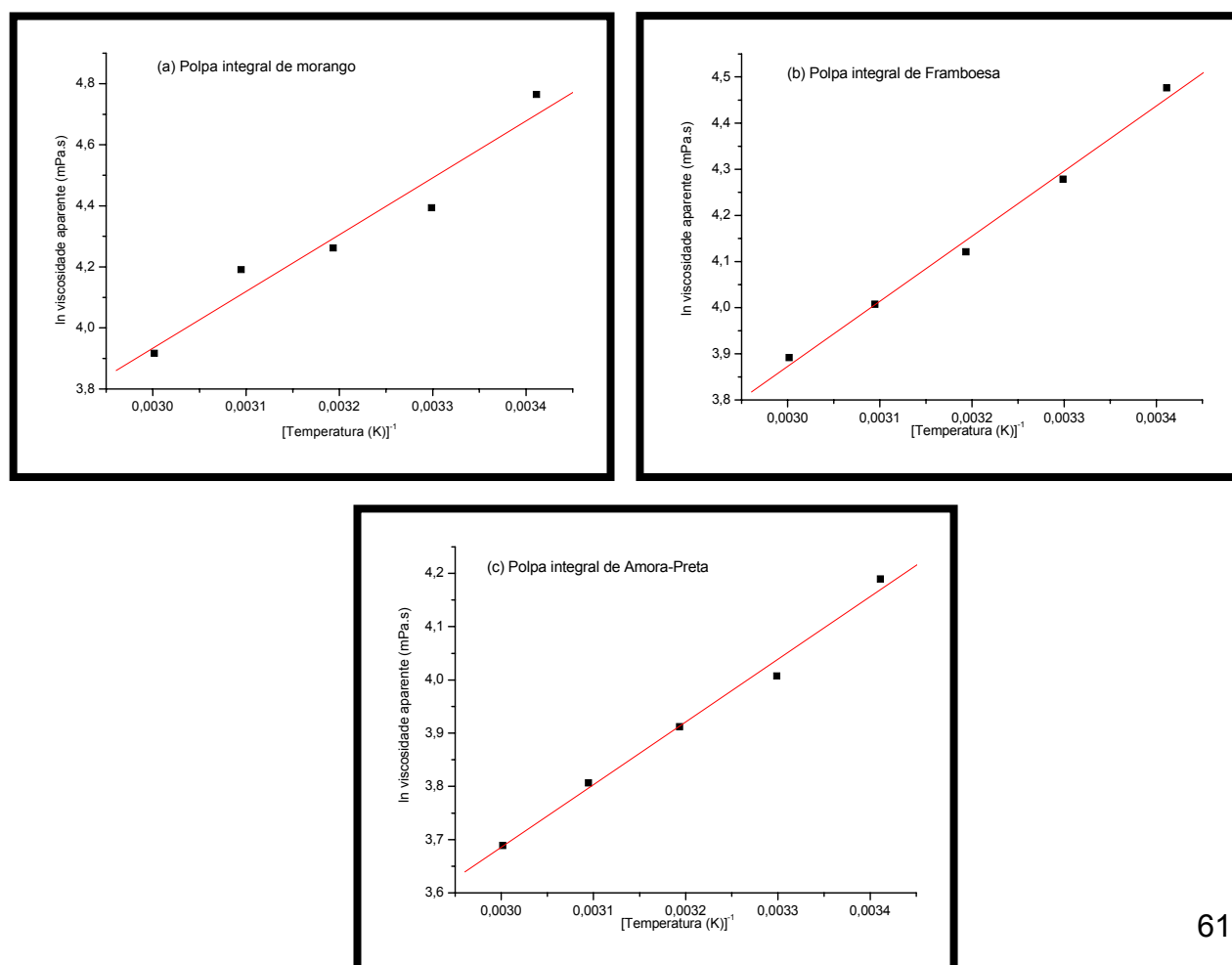


O efeito da temperatura na viscosidade aparente (η_{ap}) de fluidos alimentícios, a uma taxa de cisalhamento constante, pode ser descrita pela equação de Arrhenius (RAO & TATTIYAKUL, 1999), na qual a viscosidade aparente diminui em uma função exponencial com o aumento da temperatura. A equação de Arrhenius (equação 4.1) envolve a temperatura absoluta (T), a constante universal dos gases (R) o fator pré-exponencial (η_o) e a energia de ativação para viscosidade (E_a), (STEFFE, 1996). Uma análise de regressão linear foi usada na equação 4.1, a fim de determinar os parâmetros da relação (viscosidade/temperatura). A taxa de cisalhamento de 100 s^{-1} foi escolhida para fazer esta correlação, considerando que é a velocidade usada em bombeamento e processos de agitação.

$$\eta_{ap} = \eta_o e^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad \text{Equação 4.1}$$

Neste estudo os valores da η_{ap} foram utilizados para obter a o logaritmo neperiano da viscosidade aparente pelo o inverso da temperatura absoluta ($\ln \eta_{ap} \times 1/T$). Este estudo foi conduzido para as formulações 1 a 3 (100% de polpa integral) nas temperaturas de 20° a 60° (293,15 a 333,15 K) com o objetivo de se obter os valores da energia de ativação. As outras formulações não foram consideradas, uma vez que os valores de E_a estão dentro da faixa das formulações 1 a 3. O modelo de Arrhenius apresentou uma boa descrição da dependência da viscosidade aparente em função da temperatura a uma taxa constante de cisalhamento de $100s^{-1}$, conforme pode ser observado na Figura 4.7. Os valores de energia de ativação calculados estão em concordância com o diagrama ternário obtido para a viscosidade aparente a 20°C, de acordo com a Figura 4.15. A energia de ativação para a polpa integral de morango foi 15,46 KJ/mol ($R^2 = 0,97$), 9,78 KJ/mol para a polpa integral de amora-preta ($R^2 = 0,99$) e 11,73KJ/mol ($R^2 = 0,99$) para a polpa integral de framboesa.

FIGURA 4.7. EFEITO DA TEMPERATURA NA VISCOSIDADE APARENTE DAS POLPAS DE FRUTAS VERMELHAS INTEGRAIS AJUSTADAS PELA EQUAÇÃO DE ARRHENIUS. (A) MORANGO, (B) FRAMBOESA E (C) AMORA-PRETA. DADOS DE η_{ap} PROVENIENTES DO AJUSTE PELO MODELO DE HERSCHEL-BULKLEY.



4.2.2. Reologia não-oscilatória – diagramas ternários à 20°C (Polpas integrais)

A Tabela 4.5 apresenta a estimativa dos coeficientes obtidos para o índice de comportamento do fluido e representado pelo modelo cúbico especial. O diagrama de pareto (Figura 4.8) mostra que os coeficientes lineares e os coeficientes das interações binárias e ternárias foram significativos. Apenas a interação binária (termos quadráticos) entre a polpa de amora-preta e framboesa ($X'2X'3$) não foi significativa ($P > 0,05$).

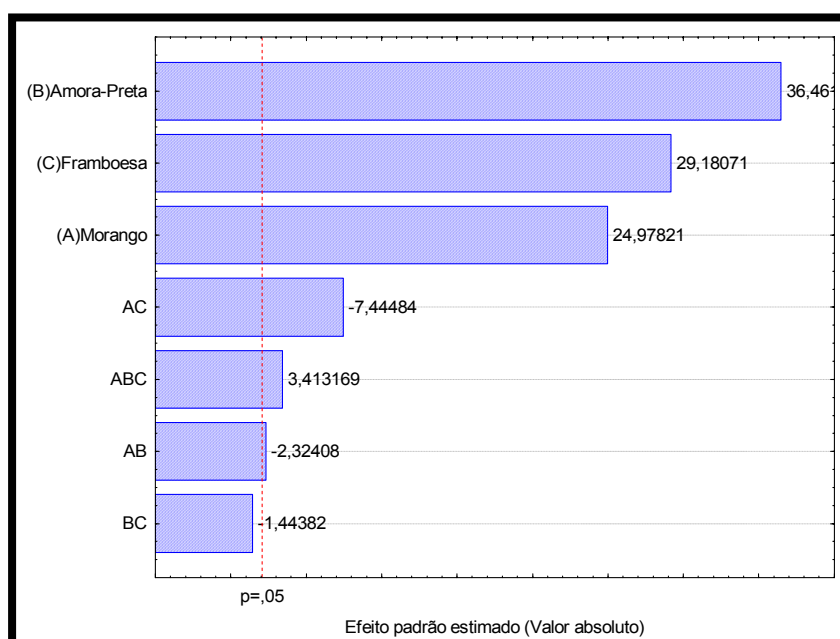
TABELA 4.5. ESTIMATIVAS DOS COEFICIENTES[#] PARA O ÍNDICE DE COMPORTAMENTO DO FLUIDO (η) PARA A TEMPERATURA DE 20°C.

Pseudo- componentes	X'1	X'2	X'3	X'1X'2	X'1X'3	X'2X'3	X'1X'2X'3
Coeficientes da equação	0,553*	0,81*	0,65*	-0,26*	-0,83*	-0,16	2,51*
Erro padrão do Coeficiente	0,022	0,02	0,02	0,11	0,11	0,11	0,73

Coeficientes assinalados com asterisco (*) são estatisticamente significativos ($P \leq 0,05$)

[#] Modelo cúbico especial. X'1 – Morango, X'2 – Amora-preta e X'3 - Framboesa

FIGURA 4.8. GRÁFICO DE PARETO PARA O ÍNDICE DE COMPORTAMENTO (η) NA TEMPERATURA DE 20°C



O modelo cúbico especial foi o que apresentou um melhor ajuste aos dados experimentais, com um alto valor de R^2 de 0,90 e baixo valor de erro puro. A polpa de amora-preta (X'2) apresentou um maior efeito no índice de comportamento quando comparado com as polpas de morango e framboesa. Na Tabela 4.6 pode-se verificar que a falta de ajuste devido às replicatas não foi significativa ($P \leq 0,05$).

TABELA 4.6. ANÁLISE DE VARIÂNCIA[#] PARA O ÍNDICE DE COMPORTAMENTO DO FLUIDO (n) NA TEMPERATURA DE 20°C.

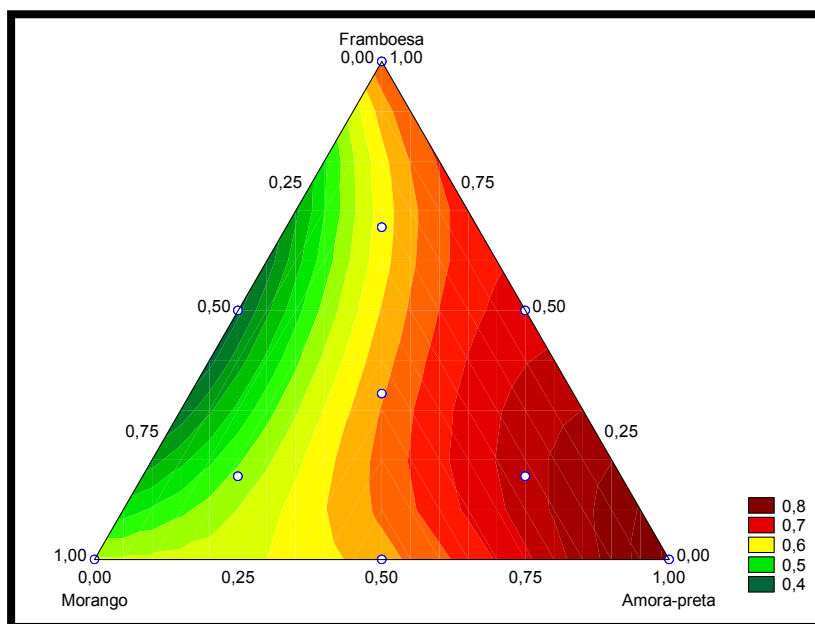
Parâmetros		Índice de comportamento (n)			
Fonte de Variação	S.Q	G.L	M.Q	F	P
Regressão	0,34	6	0,057	36,31	0,000*
Resíduos	0,04	23	0,001		
Falta de Ajuste	0,01	3	0,003	2,80	0,066
Erro Puro	0,02	20	0,001		
Total	0,38	29	0,013		

[#] Modelo cúbico. * $P \leq 0,05$

SQ: Soma dos Quadrados; GL: Graus de Liberdade; MQ: Média dos Quadrados.

Como pode ser observado na Figura 4.9 o caráter pseudoplástico da mistura ternária, representado pela resposta n, a 20°C foi fortemente influenciado pela interação entre as polpas de morango e framboesa. No entanto, a tendência de tornar a mistura em um fluido newtoniano foi influenciada pela fração de amora-preta, o que é confirmado pelo maior valor do coeficiente linear (Tabela 4.5 – fração X'2).

FIGURA 4.9. DIAGRAMA TERNÁRIO PARA ÍNDICE DE COMPORTAMENTO (n) NA TEMPERATURA DE 20°C AJUSTADO PELO MODELO CÚBICO ESPECIAL.



Em relação ao coeficiente de consistência (K) das misturas ternárias, os coeficientes para o modelo cúbico especial estão apresentados na Tabela 4.7.

TABELA 4.7. ESTIMATIVAS DOS COEFICIENTES[#] PARA O COEFICIENTE DE CONSISTÊNCIA DO FLUIDO (K) PARA A TEMPERATURA DE 20°C.

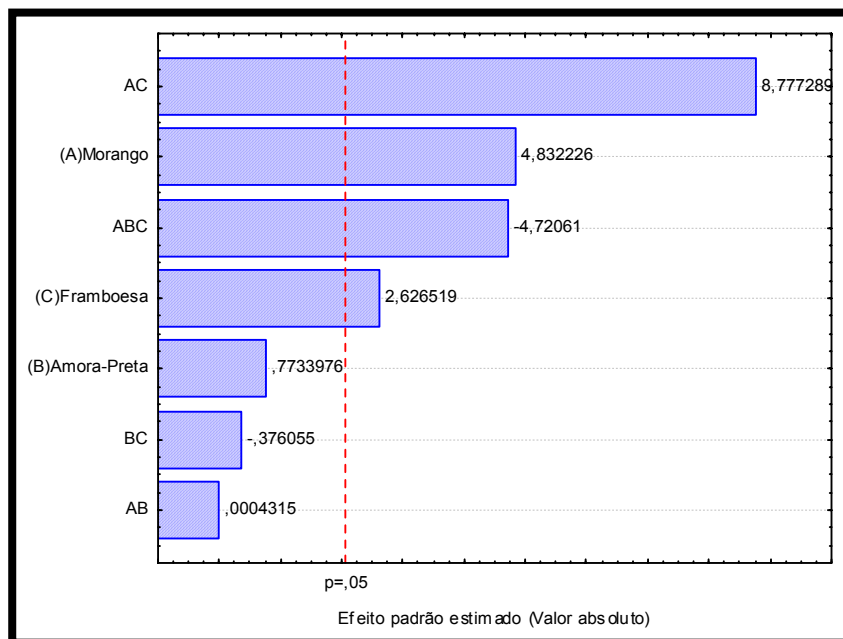
Pseudo- componentes	X'1	X'2	X'3	X'1X'2	X'1X'3	X'2X'3	X'1X'2X'3
Coeficientes da equação	0,55*	0,09	0,30*	0,00	5,07*	-0,22	-17,80*
Erro padrão do Coeficiente	0,11	0,11	0,11	0,58	0,58	0,58	3,81

Coeficientes assinalados com asterisco (*) são estatisticamente significativos ($P \leq 0,05$)

[#] Modelo cúbico especial. X'1 – Morango, X'2 – Amora-preta e X'3 - Framboesa

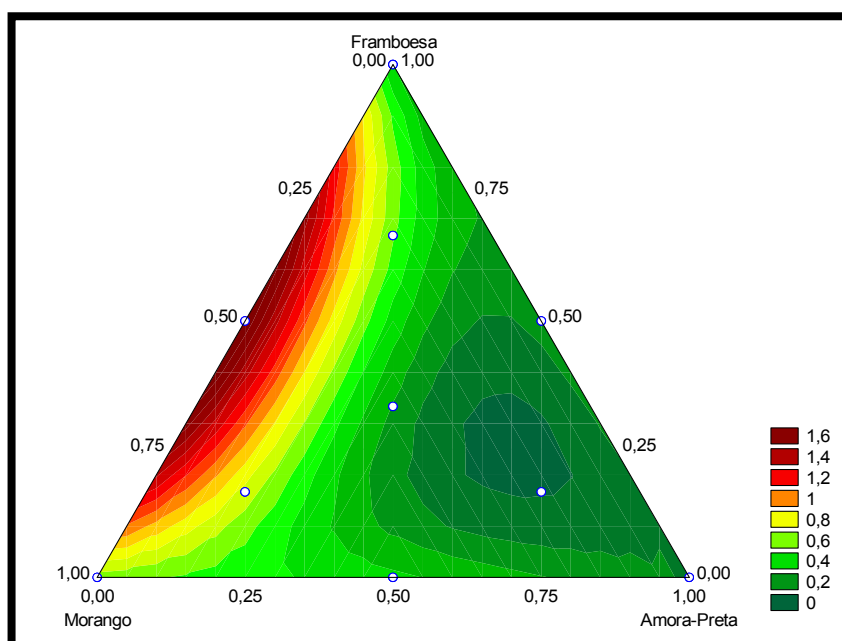
O diagrama de pareto (Figura 4.10) mostra uma significância ($P \leq 0,05$) nos coeficientes lineares (polpa de morango e framboesa), bem como nos coeficientes que descrevem a interação binária entre morango e framboesa (AC) e a interação ternária entre as três polpas de frutas. Os coeficientes X'2, BC (interação binária entre amora-preta e framboesa e AB (interação binária entre morango e amora-preta) não foram significativos devido apresentarem erro padrão maiores que os coeficientes estimados.

FIGURA 4.10. GRÁFICO DE PARETO PARA O COEFICIENTE DE CONSISTÊNCIA (K) NA TEMPERATURA DE 20°C.



O diagrama ternário para o coeficiente de consistência (K) está representado na Figura 4.11.

FIGURA 4.11. DIAGRAMA TERNÁRIO PARA O COEFICIENTE DA CONSISTÊNCIA (K) NA TEMPERATURA DE 20°C AJUSTADO PELO MODELO CÚBICO ESPECIAL.



A interação entre as polpas de morango e framboesa resultou em altos valores de K (Figura 4.11), embora a fração de morango tenha um maior efeito no coeficiente de consistência quando comparado com a fração de framboesa. Esta afirmação pode ser confirmada verificando os valores dos coeficientes lineares, onde X_1 foi o maior (Tabela 4.7). De acordo com BRANCO (2001), estudando misturas ternárias de polpa de manga e sucos de cenoura e laranja, o coeficiente de consistência foi influenciado significativamente pela fração com maior coeficiente linear (manga), o que vem a apoiar os dados obtidos para o K nesse estudo. O modelo cúbico especial representou bem os dados experimentais do coeficiente de consistência com R^2 de 0,87 e a falta de ajuste devido à replicatas não foi significativa ($P=0,062$ – Tabela 4.8).

TABELA 4.8. ANÁLISE DE VARIÂNCIA[#] PARA O COEFICIENTE DE CONSISTÊNCIA (K) NA TEMPERATURA DE 20°C

Parâmetros		Coeficiente de consistência (K)			
Fonte de Variação	S.Q	G.L	M.Q	F	P
Regressão	6,49	6	1,08	25,53	0,000*
Resíduos	0,97	23	0,04		
Falta de Ajuste	0,29	3	0,09	2,87	0,062
Erro Puro	0,68	20	0,03		
Total	7,46	29	0,26		

[#] Modelo cúbico especial. * $P \leq 0,05$

SQ: Soma dos Quadrados; GL: Graus de Liberdade; MQ: Média dos Quadrados.

A estimativa dos coeficientes da resposta tensão inicial (τ_0) para as misturas ternárias das polpas integrais são apresentados na Tabela 4.9. Todos os coeficientes lineares ajustados pelo modelo quadrático foram significativos ao nível de 95%. No entanto, as três interações binárias não foram significativas ($P > 0,05$) uma vez que os valores do erro puro foram maiores que os próprios coeficientes estimados (Figura 4.12).

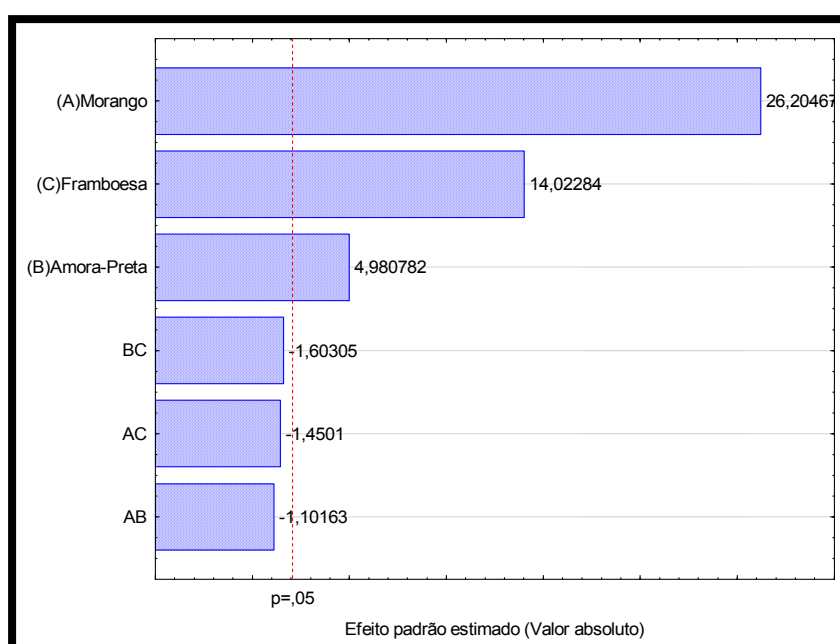
TABELA 4.9. ESTIMATIVAS DOS COEFICIENTES[#] PARA A TENSÃO INICIAL (τ_0) PARA A TEMPERATURA DE 20°C

Pseudo- componentes	X'1	X'2	X'3	X'1X'2	X'1X'3	X'2X'3
Coeficientes da equação	4,09*	0,78*	2,17*	-0,79	-1,04	-1,15
Erro padrão do coeficiente	0,156	0,16	0,15	0,72	0,72	0,72

Coeficientes assinalados com asterisco (*) são estatisticamente significativos ($P \leq 0,05$)

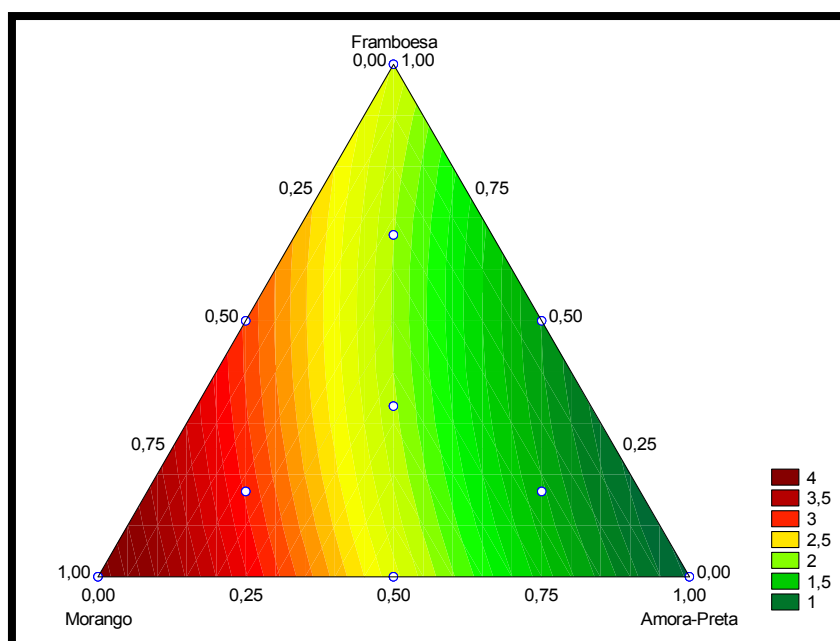
[#] Modelo quadrático. X'1 – Morango, X'2 – Amora-preta e X'3 - Framboesa

FIGURA 4.12. GRÁFICO DE PARETO PARA A TENSÃO INICIAL (τ_0) NA TEMPERATURA DE 20°C.



A tensão inicial das misturas para as polpas integrais foi fortemente influenciada pela fração de morango (Figura 4.13), ou seja, quanto maior a quantidade de polpa de morango maior será a tensão inicial da mistura ternária. Neste estudo os menores valores de τ_0 foram obtidos para a formulação 2 (100% de polpa de amora-preta). Em estudo realizado por HAMINIUK, (2005) a polpa de amora-preta apresentou um comportamento pseudoplástico com baixos valores de viscosidade aparente, o que vem a apoiar o comportamento obtido neste estudo. Dentre as três polpas de frutas vermelhas os maiores coeficientes estimados foram X'1, X'3 e X'2, respectivamente.

FIGURA 4.13. DIAGRAMA TERNÁRIO PARA A TENSÃO INICIAL (τ_0) NA TEMPERATURA DE 20°C AJUSTADO PELO MODELO QUADRÁTICO.



A Tabela 4.10 apresenta a análise de variância para a tensão inicial. O modelo quadrático representou bem os dados experimentais da tensão inicial com alto valor de R^2 de 0,93 e a falta de ajuste devido às replicatas não foi significativa ($P=0,186$ – Tabela 4.8).

TABELA 4.10. ANÁLISE DE VARIÂNCIA[#] PARA A TENSÃO INICIAL (τ_0) NA TEMPERATURA DE 20°C

Parâmetros	Tensão inicial (τ_0)				
Fonte de Variação	S.Q	G.L	M.Q	F	P
Regressão	25,52	5	5,10	65,07	0,000*
Resíduos	1,90	24	0,08		
Falta de Ajuste	0,48	4	0,12	1,71	0,186
Erro Puro	1,40	20	0,07		
Total	27,40	29	0,94		

[#] Modelo quadrático. * $P \leq 0,05$

SQ: Soma dos Quadrados; GL: Graus de Liberdade; MQ: Média dos Quadrados.

Finalmente, para a temperatura de 20°C foi estudado o comportamento da viscosidade aparente das misturas ternárias na taxa de cisalhamento de 100s^{-1} . Este

valor de taxa de cisalhamento foi escolhido devido ser um valor usualmente utilizando em processos de agitação e bombeamento (BRANCO, 1995). Conforme os dados apresentados na Tabela 4.11 a η_{ap} da mesma forma que τ_o foi fortemente influenciada pela fração da polpa de morango (Figura 4.15). As interações binárias entre morango e amora-preta (AB) e morango e framboesa (AC) não foram significativas ao nível de 95% de probabilidade, de acordo com o gráfico de pareto (Figura 4.14).

TABELA 4.11. ESTIMATIVAS DOS COEFICIENTES[#] PARA A VISCOSIDADE APARENTE (η_{ap}) PARA A TEMPERATURA DE 20°C.

Pseudo- componentes	X'1	X'2	X'3	X'1X'2	X'1X'3	X'2X'3
Coeficientes da equação	112,32*	20,74*	87,96*	35,89	-17,96	-62,43*
Erro padrão do coeficiente	5,58	5,58	5,58	25,74	25,74	25,74

Coeficientes assinalados com asterisco (*) são estatisticamente significativos ($p \leq 0,05$)

[#] Modelo quadrático – Viscosidade aparente obtida a 100 s^{-1} .

FIGURA 4.14. GRÁFICO DE PARETO PARA A VISCOSIDADE APARENTE (η_{ap}) NA TEMPERATURA DE 20°C OBTIDA A 100 s^{-1} .

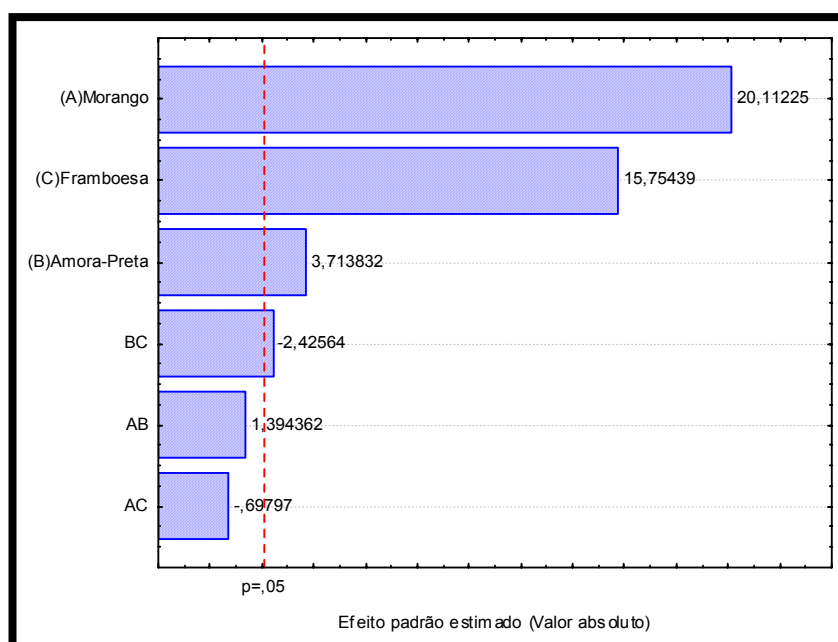
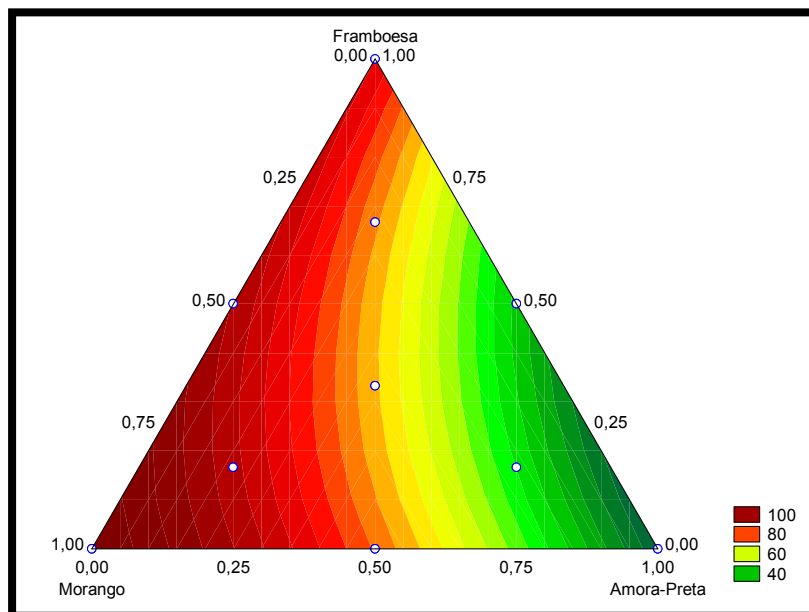


FIGURA 4.15. DIAGRAMA TERNÁRIO PARA A VISCOSIDADE APARENTE (η_{ap}) CALCULADA A 100s^{-1} NA TEMPERATURA DE 20°C AJUSTADO PELO MODELO QUADRÁTICO.



Através da tabela de análise de variância pode-se observar que não houve falta de ajuste devido às replicatas devido ao alto valor de P (Tabela 4.12), demonstrando que os dados experimentais para a viscosidade aparente apresentam uma boa repetibilidade. Em relação ao modelo que melhor ajustou os dados da viscosidade aparente das misturas ternárias utilizando as polpas na forma integral, o modelo quadrático apresentou os maiores valores de coeficiente de determinação ($R^2 = 0,92$). Embora o modelo cúbico especial também tenha apresentado um bom ajuste com valor de R^2 igual ao modelo quadrático, do ponto de vista da engenharia, devido ser mais simples e de mais fácil interpretação optou-se pelo modelo quadrático.

TABELA 4.12. ANÁLISE DE VARIÂNCIA[#] PARA A η_{ap} NA TEMPERATURA DE 20°C

Parâmetros	Viscosidade aparente (η_{ap})				
	S.Q	G.L	M.Q	F	P
Fonte de Variação					
Regressão	22310,19	5	4462,03	44,35	0,000*
Resíduos	2414,46	24	100,60		
Falta de Ajuste	294,42	4	73,60	0,60	0,60
Erro Puro	2120,04	20	106,00		
Total	24724,65	29	852,57		

[#] Modelo quadrático. * $P \leq 0,05$ – Viscosidade aparente obtida a 100 s^{-1} .

SQ: Soma dos Quadrados; GL: Graus de Liberdade; MQ: Média dos Quadrados.

4.2.3. Reologia não-oscilatória – diagramas ternários à 60°C (Polpas integrais)

Com o objetivo de se avaliar e comparar efeito da temperatura nas misturas ternárias de polpa de frutas vermelhas na sua forma integral as análises foram realizadas à 60°C. Entre todos os parâmetros reológicos estudados neste trabalho para as misturas utilizando a polpa integral, o índice de comportamento do fluido a 60°C foi a única resposta a apresentar baixo valor de coeficiente de determinação ($R^2 = 0,71$). No entanto, alguns pesquisadores consideram que para o modelo obtido pela metodologia de superfície de resposta ser significativo e preditivo do ponto de vista estatístico, o valor mínimo de R^2 deve ser superior a 0,70. AHAMED et al. (2005), estudando misturas de gomas, consideram os modelos de superfície de resposta como sendo preditivos com valores de coeficiente de determinação igual e superior a 0,73. Desta forma, optou-se por considerar a resposta reológica n para a obtenção de um modelo preditivo. De acordo com os dados obtidos pela análise de variância (Tabela 4.13) para o índice de comportamento ajustado pelo modelo quadrático, não foi verificado falta de ajuste devido às replicatas para esta resposta ($P \leq 0,05$).

TABELA 4.13. ANÁLISE DE VARIÂNCIA[#] PARA O ÍNDICE DE COMPORTAMENTO DO FLUIDO (n) NA TEMPERATURA DE 60°C

Parâmetros		Índice de comportamento (n)			
Fonte de Variação	S.Q	G.L	M.Q	F	P
Regressão	0,17	5	0,033	11,81	0,000*
Resíduos	0,07	24	0,002		
Falta de Ajuste	0,02	4	0,005	2,35	0,09
Erro Puro	0,05	20	0,002		
Total	0,23	29	0,008		

[#] Modelo quadrático. * $P \leq 0,05$

SQ: Soma dos Quadrados; GL: Graus de Liberdade; MQ: Média dos Quadrados.

A estimativa dos coeficientes para o índice de comportamento (n) está apresentada na Tabela 4.14. De acordo com o diagrama de pareto ilustrado pela Figura 4.16 somente os coeficientes binários AB e BC (interação entre morango e amora-preta e amora-preta e framboesa, respectivamente) não foram significativos ($P \leq 0,05$) através do ajuste ao modelo quadrático, tendo em vista a proximidade dos valores do erro padrão como o valor dos coeficientes estimados.

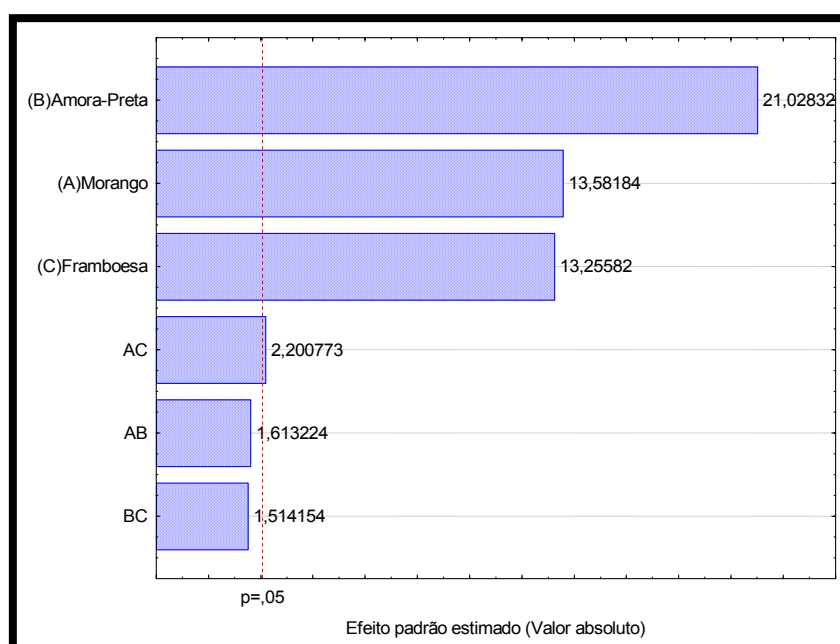
TABELA 4.14. ESTIMATIVAS DOS COEFICIENTES[#] PARA O ÍNDICE DE COMPORTAMENTO DO FLUIDO (n) PARA A TEMPERATURA DE 60°C.

Pseudo- componentes	X'1	X'2	X'3	X'1X'2	X'1X'3	X'2X'3
Coeficientes da equação	0,40*	0,62*	0,39*	0,22	0,30*	0,21
Erro padrão do coeficiente	0,03	0,03	0,03	0,14	0,14	0,14

Coeficientes assinalados com asterisco (*) são estatisticamente significativos ($P \leq 0,05$)

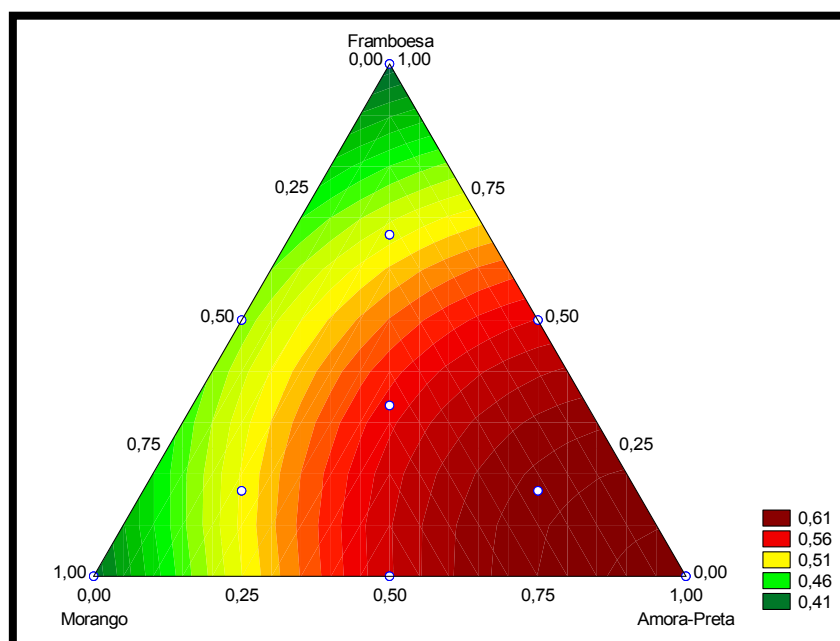
[#] Modelo quadrático. X'1 – Morango, X'2 – Amora-preta e X'3 - Framboesa

FIGURA 4.16. GRÁFICO DE PARETO PARA O ÍNDICE DE COMPORTAMENTO (n) NA TEMPERATURA DE 60°C.



Através dos coeficientes lineares para a resposta reológica n , pode-se observar que os valores de X'1 (polpa de morango) e X'3 (polpa de framboesa) são praticamente iguais. Isto demonstra que a polpa de morango e framboesa exercem o mesmo efeito no índice de comportamento na temperatura de 60°C. Nesta temperatura o índice de comportamento é fortemente influenciado pela fração de amora-preta, ou seja, quanto maior a quantidade de polpa de amora-preta maior será a tendência da mistura ternária se tornar um fluido newtoniano (Figura 4.17).

FIGURA 4.17. DIAGRAMA TERNÁRIO PARA O ÍNDICE DE COMPORTAMENTO (n) NA TEMPERATURA DE 60°C AJUSTADO PELO MODELO QUADRÁTICO.



Em relação ao coeficiente de consistência (K) das misturas ternárias, os coeficientes de regressão para o modelo cúbico especial estão apresentados na Tabela 4.15.

TABELA 4.15. ESTIMATIVAS DOS COEFICIENTES[#] PARA O COEFICIENTE DE CONSISTÊNCIA DO FLUIDO (K) PARA A TEMPERATURA DE 60°C.

Pseudo- componentes	X'1	X'2	X'3	X'1X'2	X'1X'3	X'2X'3	X'1X'2X'3
Coeficientes da equação	0,47*	0,09*	0,95*	-0,30	-0,75*	-1,36*	-1,58
Erro padrão do Coeficiente	0,04	0,047	0,047	0,19	0,19	0,19	1,26

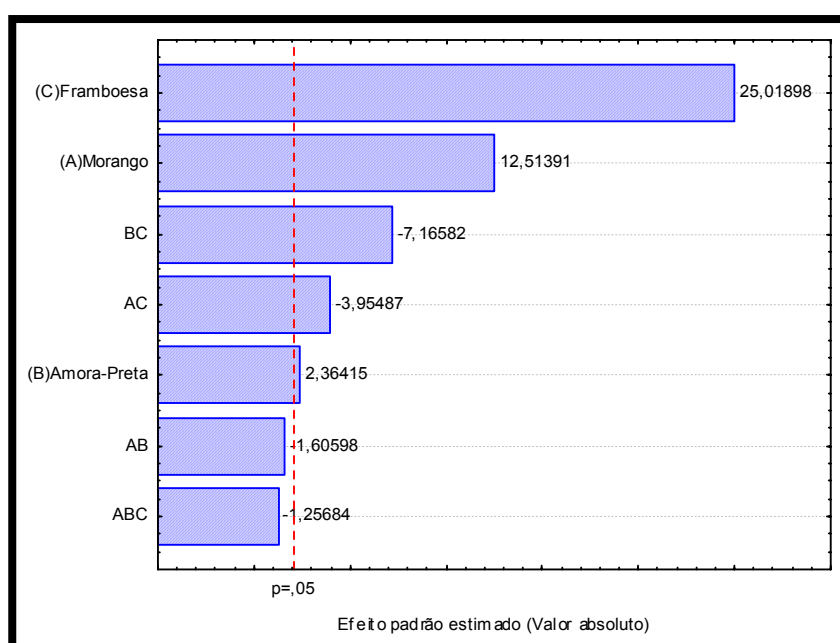
Coeficientes assinalados com asterisco (*) são estatisticamente significativos ($P \leq 0,05$)

[#] Modelo cúbico. X'1 – Morango, X'2 – Amora-preta e X'3 - Framboesa

Com o aumento da temperatura ocorreu uma mudança significativa nos coeficientes estimados, os quais influenciam de forma direta no diagrama ternário gerado. Para a temperatura de 60°C, o coeficiente da fração X'3 (polpa de framboesa) foi duas vezes maior que a fração X'1 (polpa de morango), mostrando que quanto

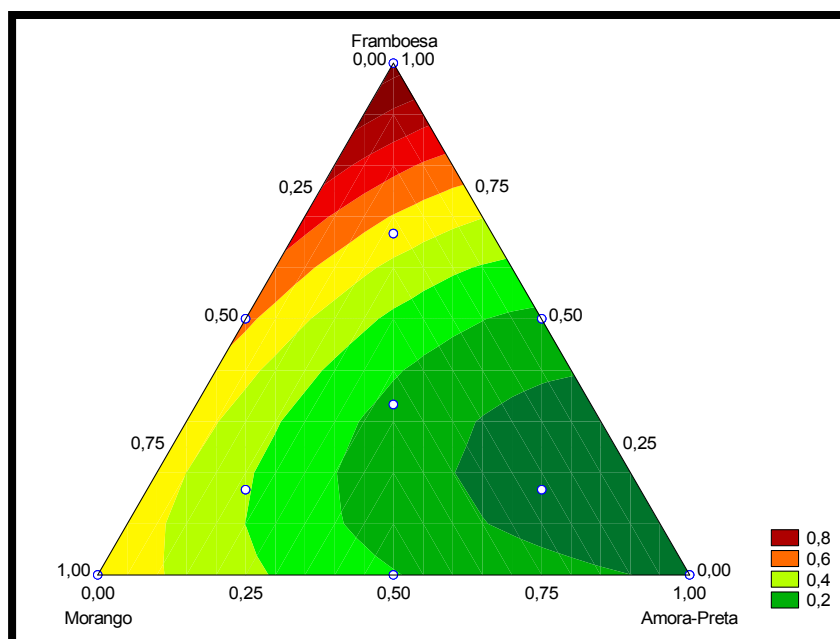
maior a quantidade de polpa de framboesa nessa temperatura, maior será o valor do coeficiente de consistência. A interação binária entre morango e framboesa (X_1X_2) e a interação ternária entre as três polpas de frutas na forma integral ($X_1X_2X_3$) não foram significativas ($P>0,05$), podendo isto ser verificado pelo alto valor do erro padrão quando comparado com o valor dos coeficientes estimados. Além disso, através do gráfico de pareto ilustrado na Figura 4.18 pode-se observar a significância dos coeficientes estimados obtidos e a influência que a polpa de framboesa exerce na mistura ternária associado ao coeficiente de consistência.

FIGURA 4.18. GRÁFICO DE PARETO PARA O COEFICIENTE DE CONSISTÊNCIA (K) NA TEMPERATURA DE 60°C



A representação do ajuste cúbico para o parâmetro reológico coeficiente de consistência na temperatura de 60°C pode ser visualizado na Figura 4.19. Conforme abordado anteriormente, a fração de framboesa tem duas vezes mais influência na contribuição do aumento do parâmetro K . A fração de polpa representada pela amora-preta, tanto na temperatura de 20°C como a 60°C contribui efetivamente para a diminuição do caráter pseudoplástico da mistura ternária.

FIGURA 4.19. DIAGRAMA TERNÁRIO PARA COEFICIENTE DE CONSISTÊNCIA (K) NA TEMPERATURA DE 60°C AJUSTADO PELO MODELO CÚBICO.



O modelo preditivo que melhor se ajustou aos dados do coeficiente de consistência para a temperatura de 60°C foi o modelo cúbico especial, devido ao alto valor do coeficiente de determinação de 0,94 e baixo valor de erro puro. De acordo com a Tabela 4.14, não foi verificado falta de ajuste em função das replicatas pelo ajuste dos dados experimentais ao modelo cúbico especial, demonstrando que o modelo é bastante robusto e preditivo para essa resposta.

TABELA 4.14. ANÁLISE DE VARIÂNCIA[#] PARA O ÍNDICE DE COMPORTAMENTO DO FLUIDO (n) NA TEMPERATURA DE 60°C

Parâmetros		Coeficiente de consistência (K)			
Fonte de Variação	S.Q	G.L	M.Q	F	P
Regressão	1,94	6	0,323	70,22	0,000*
Resíduos	0,10	23	0,004		
Falta de Ajuste	0,03	3	0,009	2,53	0,09
Erro Puro	0,08	20	0,003		
Total	2,04	29	0,070		

[#] Modelo quadrático. * $P \leq 0,05$

SQ: Soma dos Quadrados; GL: Graus de Liberdade; MQ: Média dos Quadrados.

Na Tabela 4.15 pode-se observar os valores dos coeficientes estimados através da MSR (Metodologia de Superfície de Resposta) para a tensão inicial das misturas ternárias na temperatura de 60°C. Comparando os coeficientes obtidos nas duas temperaturas estudadas para a τ_0 , fica evidente uma redução significativa. Com exceção da interação binária BC (polpa de amora-preta e framboesa), todos os coeficientes apresentaram significância estatística ao nível de 95% de probabilidade, podendo esta afirmação ser confirmada pelo gráfico de pareto (Figura 4.20).

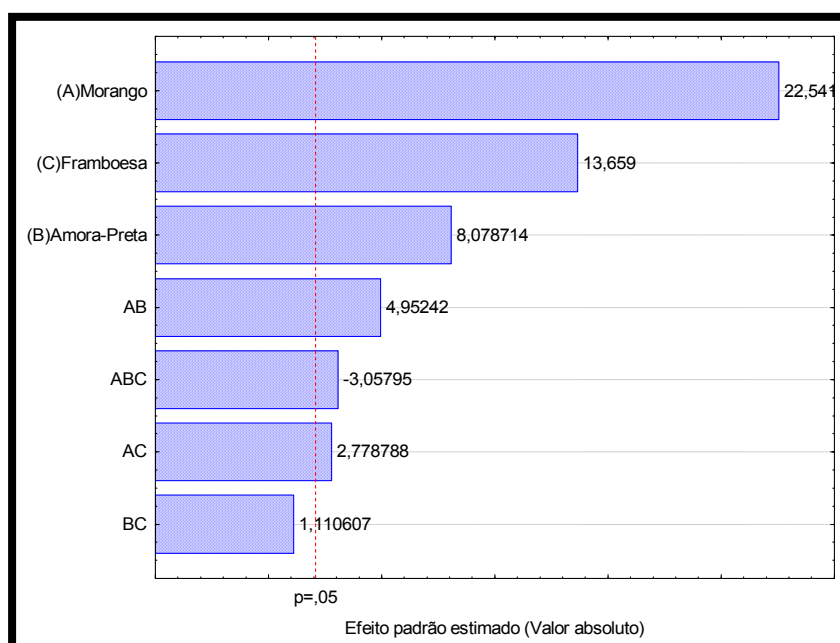
TABELA 4.15. ESTIMATIVAS DOS COEFICIENTES[#] PARA A TENSÃO INICIAL (τ_0) PARA A TEMPERATURA DE 60°C.

Pseudo- componentes	X'1	X'2	X'3	X'1X'2	X'1X'3	X'2X'3	X'1X'2X'3
Coeficientes da equação	2,50*	0,90*	1,51*	2,76*	1,55*	0,62	-11,26*
Erro padrão do Coeficiente	0,11	0,11	0,11	0,56	0,56	0,56	3,68

Coeficientes assinalados com asterisco (*) são estatisticamente significativos ($p < 0,05$)

[#] Modelo cúbico. X'1 – Morango, X'2 – Amora-preta e X'3 - Framboesa

FIGURA 4.20. GRÁFICO DE PARETO PARA A TENSÃO INICIAL (τ_0) NA TEMPERATURA DE 60°C



Entre os três modelos disponíveis para o ajuste dos dados reológicos para a tensão inicial das misturas ternárias, novamente o modelo cúbico especial foi escolhido para o ajuste, devido este ter apresentado o valor de R^2 de 0,90 e valor de erro puro de 0,63. A análise de falta de ajuste (Tabela 4.16) não foi significativa ($P>0,05$) demonstrando mais uma vez que o modelo obtido é preditivo e estatisticamente aceitável.

TABELA 4.16. ANÁLISE DE VARIÂNCIA[#] PARA A TENSÃO INICIAL (τ_0) NA TEMPERATURA DE 60°C.

Parâmetros		Tensão inicial (τ_0)			
Fonte de Variação	S.Q	G.L	M.Q	F	P
Regressão	8,11	6	1,35	34,19	0,000*
Resíduos	0,91	23	0,040		
Falta de Ajuste	0,27	3	0,091	2,88	0,06
Erro Puro	0,63	20	0,032		
Total	9,020	29	0,311		

[#] Modelo quadrático. * $P \leq 0,05$

SQ: Soma dos Quadrados; GL: Graus de Liberdade; MQ: Média dos Quadrados.

O diagrama ternário das misturas ternárias para a tensão inicial a 60°C obtido pelo modelo cúbico especial está ilustrado na Figura 4.21. Através desta figura pode ser verificado que o aumento nas proporções das polpas de morango e framboesa acarreta no aumento da τ_0 , sendo que o aumento da fração de amora-preta confere um comportamento tendendo a um fluido newtoniano

Um comportamento inverso foi observado para a viscosidade aparente com o aumento da temperatura. Na temperatura de 20°C (Figura 4.15) a fração da polpa de morango apresentou uma maior contribuição para o aumento da η_{ap} , no entanto, este comportamento não foi observado para a temperatura de 60°C (Figura 4.22). A fração da polpa de framboesa neste caso apresentou uma maior contribuição para o aumento da viscosidade aparente na temperatura de 60°C. Estes resultados obtidos demonstram que a polpa de morango quando combinada em uma mistura ternária é mais sensível ao tratamento térmico.

FIGURA 4.21. DIAGRAMA TERNÁRIO PARA A TENSÃO INICIAL (τ_0) NA TEMPERATURA DE 60°C AJUSTADO PELO MODELO CÚBICO ESPECIAL.

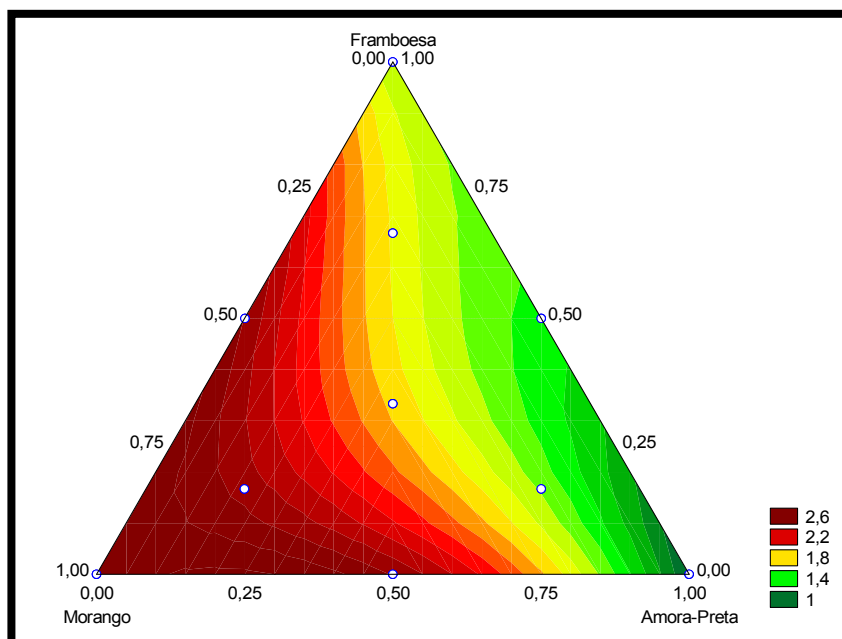
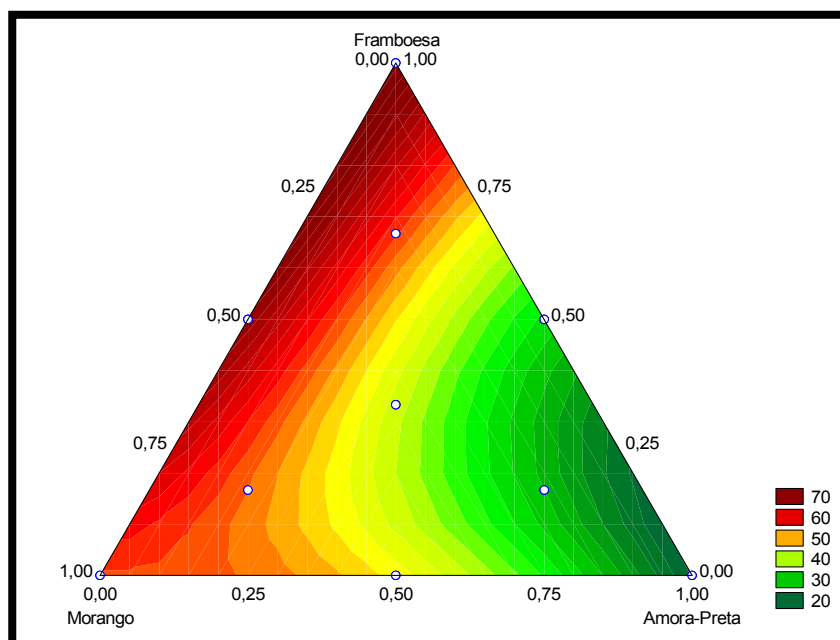


FIGURA 4.22. DIAGRAMA TERNÁRIO PARA A VISCOSIDADE APARENTE (η_{ap}) NA TEMPERATURA DE 60°C AJUSTADO PELO MODELO CÚBICO ESPECIAL



Em relação aos coeficientes estimados para a viscosidade aparente na temperatura de 60°C, ao nível de significância de 95%, apenas a interação binária (AC) entre as polpas de morango e framboesa não foi significativa (Figura 4.23). Entre os três coeficientes lineares apresentado na Tabela 4.17 a contribuição para o aumento da

η_{ap} está claramente relacionado à fração X'3 (polpa de framboesa), e em menor grau a fração X'1 (polpa de morango).

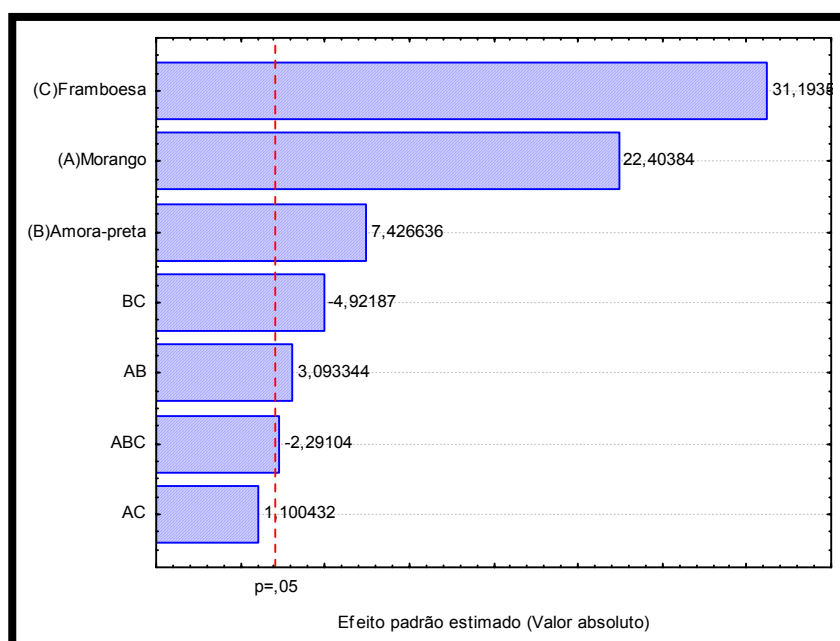
TABELA 4.17. ESTIMATIVAS DOS COEFICIENTES[#] PARA A VISCOSIDADE APARENTE (η_{ap}) PARA A TEMPERATURA DE 60°C.

Pseudo- componentes	X'1	X'2	X'3	X'1X'2	X'1X'3	X'2X'3	X'1X'2X'3
Coeficientes da equação	53,68*	17,8*	74,75*	37,31*	13,27	-59,40*	-182,19*
Erro padrão do Coeficiente	2,40	2,40	2,40	12,06	12,06	12,06	79,52

Coeficientes assinalados com asterisco (*) são estatisticamente significativos ($p < 0,05$)

[#] Modelo cúbico especial. X'1 – Morango, X'2 – Amora-preta e X'3 - Framboesa

FIGURA 4.23. GRÁFICO DE PARETO PARA A VISCOSIDADE APARENTE (η_{ap}) NA TEMPERATURA DE 60°C



Entre as quatro respostas reológicas obtidas na temperatura de 60°C, a viscosidade aparente das misturas ternárias nesta temperatura, apresentou o maior valor de coeficiente de determinação ($R^2 = 0,95$), demonstrando que os dados experimentais ajustam-se quase que perfeitamente ao modelo cúbico especial. A análise de falta de ajuste, a qual mede a qualidade da repetição dos dados

experimentais, não foi significativa ao nível de confiança de 95%, com o valor de P de 0,77, conforme os dados apresentados na Tabela 4.18.

TABELA 4.18. ANÁLISE DE VARIÂNCIA[#] PARA A VISCOSIDADE APARENTE (η_{ap}) NA TEMPERATURA DE 60°C

Parâmetros		Viscosidade aparente (η_{ap})			
Fonte de Variação	S.Q	G.L	M.Q	F	P
Regressão	8439,39	6	1406,56	76,30	0,000*
Resíduos	423,97	23	18,43		
Falta de Ajuste	22,09	3	7,36	0,36	0,77
Erro Puro	401,88	20	20,09		
Total	8863,36	29	305,63		

[#] Modelo cúbico especial. * $P \leq 0,05$

SQ: Soma dos Quadrados; GL: Graus de Liberdade; MQ: Média dos Quadrados

4.2.4. Reologia não-oscilatória – curvas de fluxo (Polpas centrifugadas)

Com o objetivo de examinar a interação entre as três polpas de frutas vermelhas em uma condição mais aproximada aos sucos de frutas comerciais, foi realizada a centrifugação das três polpas e as misturas foram formuladas de acordo com o delineamento simplex-centróide descrito no item 3.4 da seção de Material e Métodos. As curvas de fluxo das misturas ternárias para as polpas centrifugadas nas temperaturas de 20°C e 60°C estão apresentadas nas Figuras 4.24 e 4.25, sendo que para a obtenção dessas curvas e os diagramas ternários obtidos por MSR, extraiu-se a raiz quadrada dos dados de taxa de cisalhamento e tensão de cisalhamento, de acordo com a equação proposta por Casson (1959). Os pontos marcados representam os valores médios dos dados experimentais (reogramas) e as linhas contínuas são o resultado do ajuste pelo modelo de Casson. O modelo de Casson foi anteriormente utilizado por BRANCO (2001) no ajuste de dados reológicos, onde apresentou um bom ajuste aos dados experimentais de misturas ternárias combinando polpa de manga com suco de cenoura e de laranja.

Observando a relação entre a taxa de cisalhamento e tensão de cisalhamento nas Figuras 4.24 e 4.25, fica claro um comportamento newtoniano das misturas ternárias das polpas na sua forma centrifugada. Segundo SCHARAMM (2000) as propriedades reológicas de fluidos newtonianos são independentes da taxa de

cisalhamento e do histórico anterior do cisalhamento e dependente somente da composição e da temperatura. A independência dos valores de tensão de cisalhamento (τ) em relação à taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) demonstra a característica newtoniana das misturas ternárias utilizando a polpa centrifugada. Os reogramas ajustados pelo modelo de Casson apresentaram altos valores de coeficiente de determinação (R^2) e baixos valores de chi-quadrado (χ^2), sendo que na temperatura de 20°C os valores de R^2 variaram entre 0,96 a 0,99.

FIGURA 4.24. CURVAS DE FLUXO DAS MISTURAS TERNÁRIAS FORMULADAS COM POLPAS CENTRIFUGADAS DE MORANGO, FRAMBOESA E AMORA-PRETA AJUSTADAS PELO MODELO DE CASSON NA TEMPERATURA DE 20°C. SENSOR DE MEDIDA C-60/2° TI, COM ABERTURA DE 100 μ m

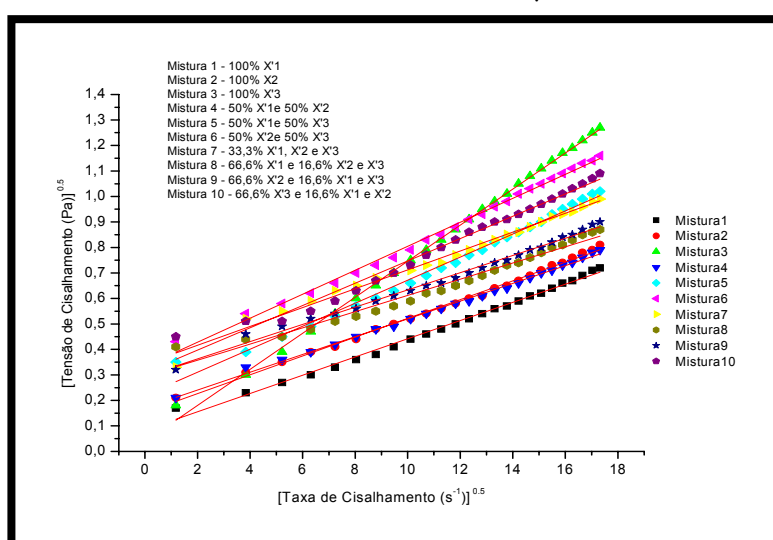
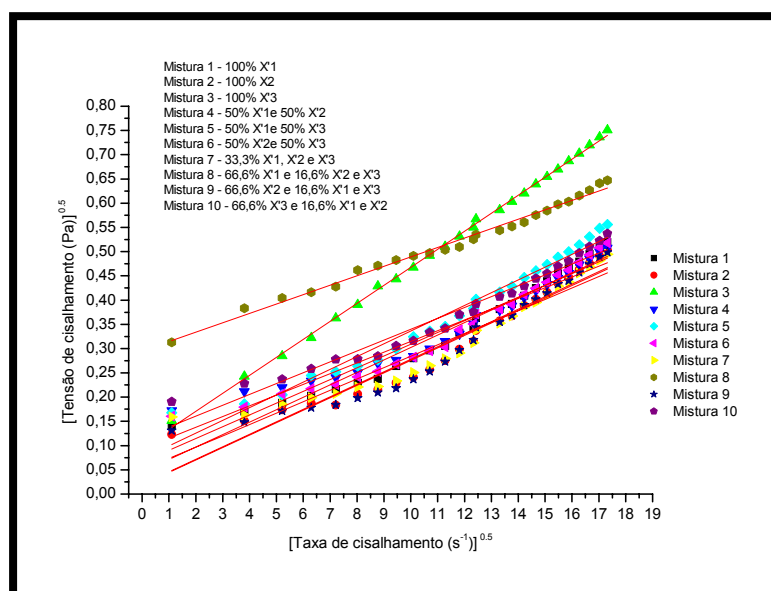


FIGURA 4.25. CURVAS DE FLUXO DAS MISTURAS TERNÁRIAS FORMULADAS COM POLPAS CENTRIFUGADAS DE MORANGO, FRAMBOESA E AMORA-PRETA AJUSTADAS PELO MODELO DE CASSON NA TEMPERATURA DE 60°C. SENSOR DE MEDIDA C-60/2° TI, COM ABERTURA DE 100 μ m



Os valores dos coeficientes de determinação (R^2) à 60°C para as misturas ternárias combinando as polpas centrifugadas variaram entre 0,91 a 0,99. No entanto, pode-se observar algumas anormalidades nos valores de tensão de cisalhamento com o aumento progressivo da temperatura. Típicos exemplos associados ao aquecimento incluem o amolecimento de chocolates ou de queijos devido ao derretimento da gordura, geleificação para formar géis pécticos, espessamento de soluções devido à gelatinização do amido e enrijecimento da carne e produtos derivados de ovos causados pela desnaturação das proteínas (STEFFE, 1996).

Neste estudo essas anormalidades são devido a duas possíveis causas: o aumento da temperatura, o que causa uma expansão térmica na amostra tornando o reograma menos constante devido à dificuldade do alinhamento das moléculas durante a curva de descida; outra causa possível, é que devido a baixa viscosidade das misturas centrifugadas, em torno de 0,03 Pa.s, aliado a expansão térmica gerada pela temperatura, o torque mínimo do reômetro não é superado pela resistência natural das mistura ternárias, fazendo que durante a obtenção da curva de volta (curva de descida) ocorra valores de tensão de cisalhamento nulos. Durante a obtenção dos reogramas, portanto, observa-se uma não linearidade para as misturas ternárias em alta temperatura.

Embora possa parecer estranho às viscosidades das polpas integrais e centrifugadas serem próximas (Tabelas 4.3 e 4.4 – Tabelas 4.19 e 4.20), deve-se levar em consideração que para as misturas ternárias, usando as polpas centrifugadas utilizou-se um sistema de medida diferente com uma abertura de leitura 15 vezes menor. As Tabelas 4.19 e 4.20 apresentam o delineamento experimental com as 10 formulações utilizadas nesse trabalho bem como as respostas reológicas obtidas para tensão inicial (K_{oc}) e a viscosidade plástica de casson (K_c). Os dados das Tabelas 4.19 e 4.20 estão plotados nas Figuras 4.26 a 4.27.

Comportamento fora do padrão para a tensão inicial pode ser observado nas formulações 1 (100% polpa de morango) e 2 (100% polpa de framboesa) de acordo com a Figura 4.26. Com o aumento da temperatura ocorreu um aumento na tensão inicial, embora não tenha havido diferença significativa ($P>0,05$) nas duas temperaturas estudadas nessas duas formulações, diferentemente das outras formulações, onde com o aumento da temperatura, ocorreu uma redução significativa no parâmetro K_{oc} . Na temperatura de 20°C, a formulação 7 apresentou o maior valor de tensão inicial (33% de cada polpa), enquanto que a formulação 1 apresentou o menor valor de K_{oc} .

TABELA 4.19. DELINEAMENTO SIMPLEX-CENTROIDE EXPANDIDO DE 10 TRATAMENTOS PARA AS MISTURAS DAS POLPAS DE MORANGO, FRAMBOESA E AMORA-PRETA NA FORMA CENTRIFUGADA.

Misturas	Componentes Originais (codificados)			Respostas	
	X'1	X'2	X'3	K _{oc}	K _c
1	1	0	0	0,03	35,56
2	0	1	0	0,15	37,96
3	0	0	1	0,05	70,55
4	1/2	1/2	0	0,19	32,99
5	1/2	0	1/2	0,20	44,91
6	0	1/2	1/2	0,29	43,86
7	1/3	1/3	1/3	0,38	33,51
8	2/3	1/6	1/6	0,29	30,05
9	1/6	2/3	1/6	0,29	33,71
10	1/6	1/6	2/3	0,31	43,79

X'1 – Polpa de morango. X'2 – Polpa de amora-preta. X'3 – Polpa de framboesa

K_{oc} (Tensão inicial – Pa) e K_c (Viscosidade plástica de Casson – mPa.s). Os dados reológicos foram obtidos pelo modelo de Casson. Todas as medidas foram conduzidas na temperatura de 20°C.

TABELA 4.20. DELINEAMENTO SIMPLEX-CENTROIDE EXPANDIDO DE 10 TRATAMENTOS PARA AS MISTURAS DAS POLPAS DE MORANGO, FRAMBOESA E AMORA-PRETA NA FORMA CENTRIFUGADA.

Misturas	Componentes Originais (codificados)			Respostas	
	X'1	X'2	X'3	K _{oc}	K _c
1	1	0	0	0,05	21,06
2	0	1	0	0,02	25,82
3	0	0	1	0,11	37,17
4	1/2	1/2	0	0,04	22,15
5	1/2	0	1/2	0,05	26,34
6	0	1/2	1/2	0,02	24,28
7	1/3	1/3	1/3	0,04	23,46
8	2/3	1/6	1/6	0,03	17,06
9	1/6	2/3	1/6	0,01	25,73
10	1/6	1/6	2/3	0,07	28,28

X'1 – Polpa de morango. X'2 – Polpa de amora-preta. X'3 – Polpa de framboesa

K_{oc} (Tensão inicial – Pa) e K_c (Viscosidade plástica de Casson – mPa.s). Os dados reológicos foram obtidos pelo modelo de Casson. Todas as medidas foram conduzidas na temperatura de 60°C.

No entanto, para a temperatura de 60°C não houve variações muito significativas nos valores de K_{oc} , ficando na faixa de 0,02 a 0,11 Pa. Em relação à viscosidade plástica de Casson (Figura 4.26) ao nível de significância de 95%, houve diferença significativa nos valores de K_c com o aumento da temperatura de acordo com o teste de Tukey.

FIGURA 4.26. EFEITO DA TEMPERATURA NA TENSÃO INICIAL NAS MISTURAS TERNÁRIAS (POLPAS CENTRIFUGADAS) COMPOSTA POR MORANGO, FRAMBOESA E AMORA-PRETA.

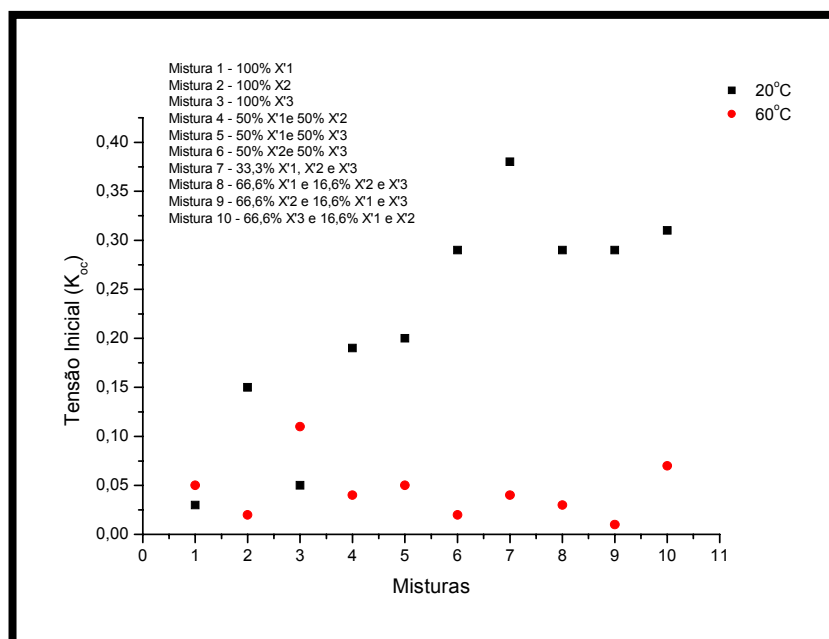
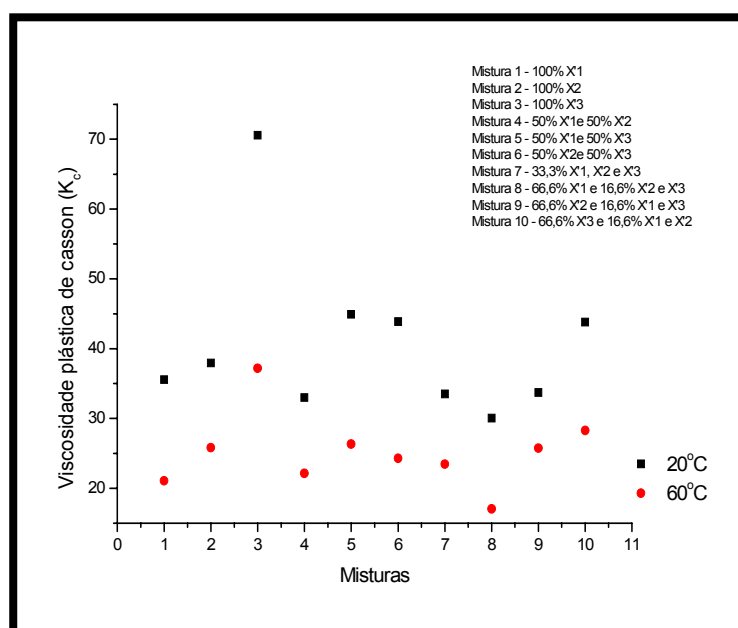


FIGURA 4.27. EFEITO DA TEMPERATURA NA VISCOSIDADE PLÁSTICA DE CASSON NAS MISTURAS TERNÁRIAS (POLPAS CENTRIFUGADAS) COMPOSTA POR MORANGO, FRAMBOESA E AMORA-PRETA.



Segundo a Figura 4.27, pode-se observar perfil similar das misturas com o aumento da temperatura, sendo que as formulações 3 (100% de polpa centrifugada de framboesa) e 8 (66% de polpa centrifugada de morango e 17% de polpas centrifugadas de amora-preta e framboesa) apresentaram o maior e menor valor de K_C na temperatura de 20°C e 60°C, respectivamente.

4.2.5. Reologia não-oscilatória – diagramas ternários à 20°C (Polpas centrifugadas)

A Tabela 4.21 apresenta a estimativa dos coeficientes obtido para a tensão inicial (K_{oc}) das misturas ternárias formuladas com polpas centrifugadas e ajustado pelo modelo cúbico especial na temperatura de 20°C. Pela análise dos coeficientes, pode-se observar que as interações tanto binárias como terciária entre as polpas centrifugadas de polpas vermelhas, colaboraram significativamente para os maiores valores de K_{oc} . Entre todas as respostas estudadas, tanto para as misturas utilizando a polpa integral como centrifugada, a tensão inicial à 20°C para as misturas com polpas centrifugadas apresentou todos os coeficientes significativos ($P \leq 0,05$), demonstrando que o modelo apresenta alta confiabilidade (Figura 4.28).

TABELA 4.21. ESTIMATIVAS DOS COEFICIENTES[#] PARA A TENSÃO INICIAL (K_C) PARA A TEMPERATURA DE 20°C

Pseudo- componentes	X'1	X'2	X'3	X'1X'2	X'1X'3	X'2X'3	X'1X'2X'3
Coeficientes da equação	0,041*	0,140*	0,058*	0,412*	0,654*	0,743*	3,06*
Erro padrão do coeficiente	0,018	0,018	0,018	0,091	0,091	0,091	0,604

Coeficientes assinalados com asterisco (*) são estatisticamente significativos ($P \leq 0,05$)

[#] Modelo cúbico especial. X'1 – Morango, X'2 – Amora-preta e X'3 - Framboesa

O modelo cúbico especial foi escolhido para o ajuste dos dados reológicos para a tensão inicial (K_{oc}) devido este ter apresentado alto valor de coeficiente de determinação ($R^2 = 0,93$) e baixo valor de erro puro de 0,018. A análise de falta de ajuste (Tabela 4.22) não foi significativa ($P > 0,05$) demonstrando mais uma vez que o modelo obtido é preditivo e estatisticamente aceitável.

FIGURA 4.28. GRÁFICO DE PARETO PARA A TENSÃO INICIAL OBTIDA PELO MODELO DE CASSON (K_{oc}) NA TEMPERATURA DE 20°C.

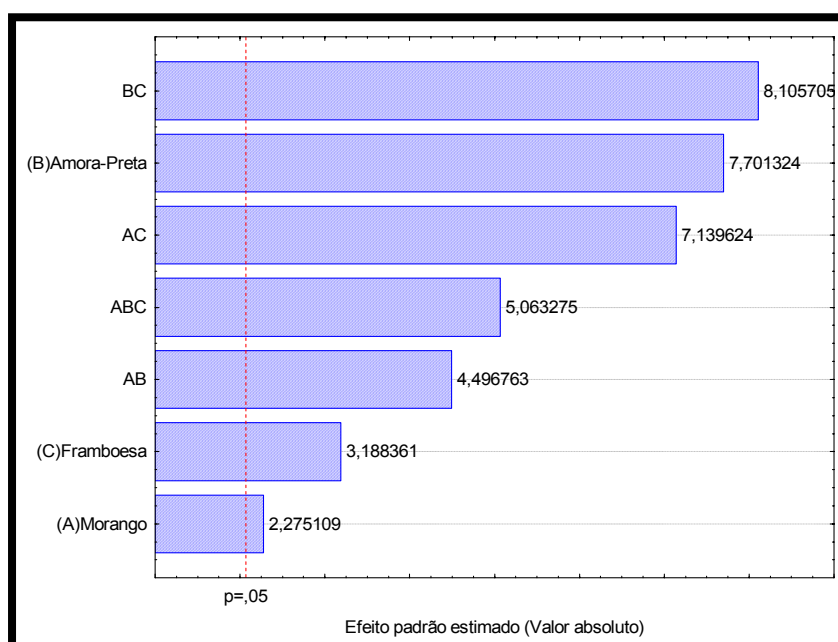


TABELA 4.22. ANÁLISE DE VARIÂNCIA[#] PARA A TENSÃO INICIAL (K_{oc}) NA TEMPERATURA DE 20°C

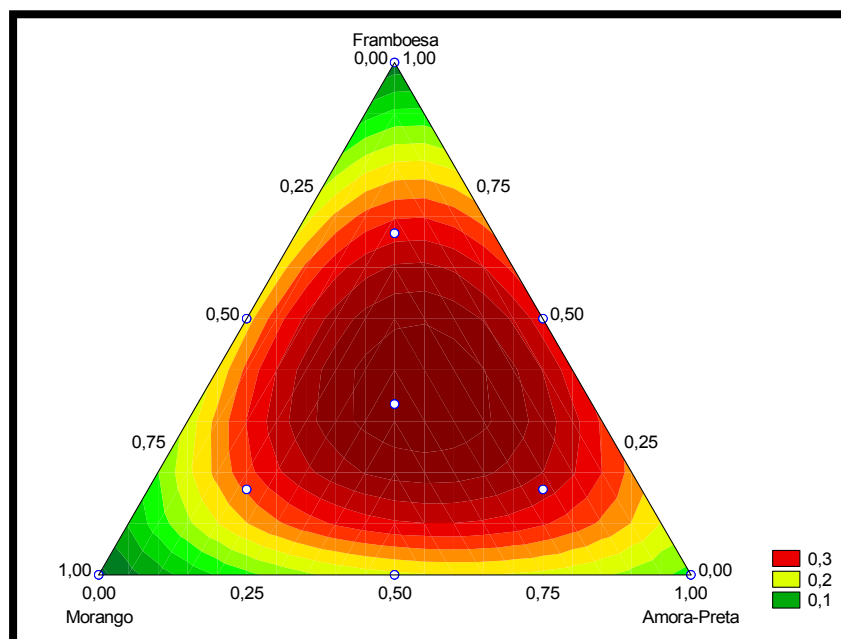
Parâmetros	Tensão inicial (K_{oc})				
Fonte de Variação	S.Q	G.L	M.Q	F	P
Regressão	0,34	6	0,057	54,04	0,000*
Resíduos	0,024	23	0,001		
Falta de Ajuste	0,007	3	0,002	2,56	0,08
Erro Puro	0,018	20	0,000		
Total	0,37	29	0,0127		

[#] Modelo cúbico especial

SQ: Soma dos Quadrados; GL: Graus de Liberdade; MQ: Média dos Quadrados

A representação do ajuste cúbico ao sistema ternário para a tensão inicial (K_{oc}) está representada na Figura 4.29. Neste caso, as formulações com 100% das polpas vermelhas centrifugadas não apresentaram efeito relevante nos valores da tensão inicial para as misturas ternárias. Segundo a Figura 4.29, os maiores valores de K_{oc} podem ser visualizados no interior do triângulo, demonstrando que na temperatura de 20°C a combinação entre as três polpas apresenta maior influência em K_{oc} do que as polpas individualmente.

FIGURA 4.29. DIAGRAMA TERNÁRIO PARA A TENSÃO INICIAL (K_{oc}) NA TEMPERATURA DE 20°C AJUSTADO PELO MODELO CÚBICO ESPECIAL



No estudo das misturas ternárias com polpas centrifugadas não foi calculado os valores da viscosidade aparente (η_{ap}), tendo em vista que com os dados ajustados pelo modelo de Casson através de regressão linear obtêm-se a viscosidade plástica de Casson, a qual apresenta valores muito similares à η_{ap} , evitando dessa forma ser redundante. Através da Tabela 4.23 pode-se observar os valores dos coeficientes estimados para a K_c para as misturas ternárias na temperatura de 20°C.

TABELA 4.23. ESTIMATIVAS DOS COEFICIENTES[#] PARA A VISCOSIDADE PLÁSTICA (K_c) PARA A TEMPERATURA DE 20°C.

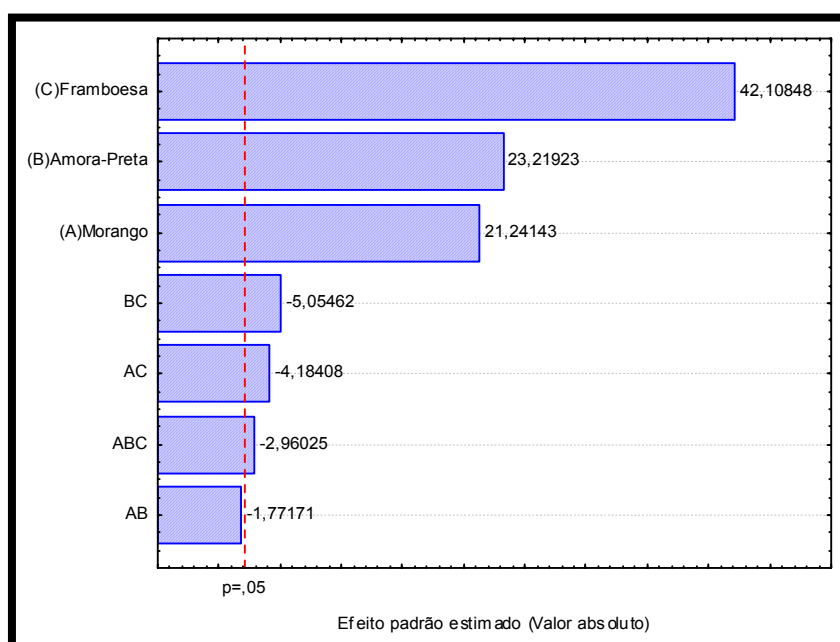
Pseudo- componentes	X'1	X'2	X'3	X'1X'2	X'1X'3	X'2X'3	X'1X'2X'3
Coeficientes da equação	0,035*	0,038*	0,069*	-0,014	-0,034*	-0,042*	-0,016*
Erro padrão do coeficiente	0,001	0,001	0,001	0,008	0,008	0,008	0,054

Coeficientes assinalados com asterisco (*) são estatisticamente significativos ($P \leq 0,05$)

[#] Modelo cúbico especial. X'1 – Morango, X'2 – Amora-preta e X'3 - Framboesa

Analisando os coeficientes estimados, pode-se observar que a polpa de framboesa centrifugada (X'3) apresenta um maior efeito na K_c das misturas do que X'1 e X'2. Com as misturas utilizando as polpas integrais, a polpa de morango contribuiu significativamente para o aumento da viscosidade aparente na temperatura de 20°C. Este comportamento não se repetiu para as misturas formuladas com as polpas centrifugadas e sim a polpa de framboesa contribui para o aumento da viscosidade plástica de Casson a 20°C. Esta afirmação pode ser confirmada observando os dados de K_c a Tabela 4.19. A significância dos coeficientes lineares, quadráticos e a interação ternária estão apresentadas na Figura 4.30 (Diagrama de Pareto). A interação entre as polpas centrifugadas de morango e amora-preta (AB) foi a que menos contribuiu para a obtenção do modelo preditivo ($P>0,05$), podendo ser desconsiderada do modelo.

FIGURA 4.30. GRÁFICO DE PARETO PARA A VISCOSIDADE PLÁSTICA DE CASSON (K_c) NA TEMPERATURA DE 20°C



Através da análise da Figura 4.31 (diagrama ternário à 20°C) fica evidente o efeito que a fração X'3 teve na viscosidade plástica de Casson, demonstrando que quanto maior for a fração de polpa de framboesa centrifugada maior será o valor de K_c . Não houve diferença estatística ao nível de 95% de probabilidade relacionado à influência das frações X'1 e X'2 na mistura ternária, demonstrando que essas frações apresentam o mesmo efeito. Através da análise de variância (Tabela 4.24) pode-se observar que o modelo cúbico especial representou bem os dados de K_c devido ao alto valor do coeficiente de determinação ($R^2 = 0,95$). A análise de falta de ajuste não foi

significativa ($P > 0,05$), demonstrando que os dados experimentais apresentaram uma boa repetibilidade ($P = 0,08$), de acordo com a Tabela 4.24.

FIGURA 4.31. DIAGRAMA TERNÁRIO PARA A VISCOSIDADE PLÁSTICA DE CASSON (K_c) NA TEMPERATURA DE 20°C AJUSTADO PELO MODELO CÚBICO ESPECIAL.

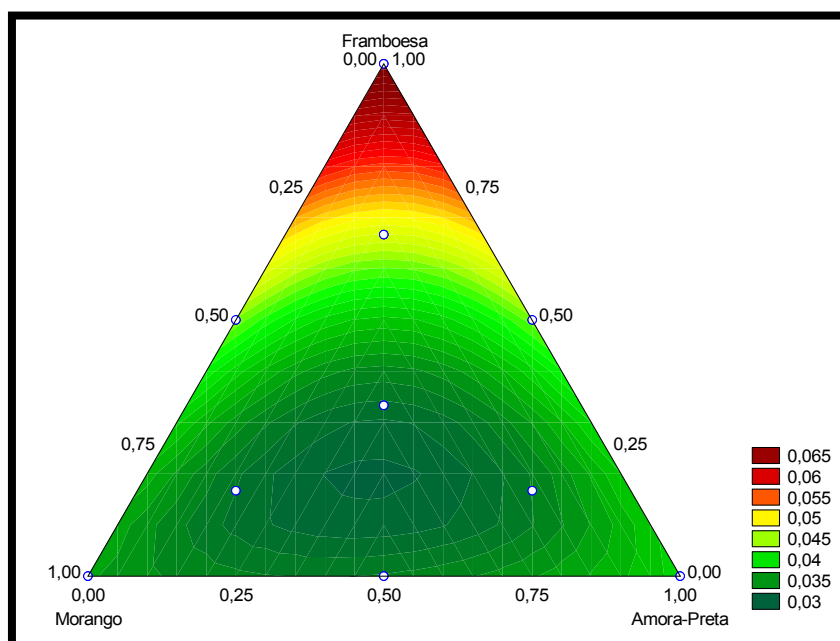


TABELA 4.24. ANÁLISE DE VARIÂNCIA[#] PARA A VISCOSIDADE PLÁSTICA DE CASSON (K_c) NA TEMPERATURA DE 20°C

Parâmetros	Viscosidade plástica de Casson (K_c)				
Fonte de Variação	S.Q	G.L	M.Q	F	P
Regressão	0,0036	6	0,0006	69,02	0,000*
Resíduos	0,00020	23	0,0000		
Falta de Ajuste	0,00006	3	0,00002	2,62	0,08
Erro Puro	0,00014	20	0,00001		
Total	0,00385	29	0,00013		

[#] Modelo cúbico especial

SQ: Soma dos Quadrados; GL: Graus de Liberdade; MQ: Média dos Quadrados

4.2.6. Reologia não-oscilatória – diagramas ternários à 60°C (Polpas centrifugadas)

A Tabela 4.25 apresenta a estimativa dos coeficientes para as misturas ternárias utilizando as polpas centrifugadas de frutas vermelhas à 60°C relacionadas à tensão

inicial (K_{oc}). Com o aumento da temperatura não houve variação no comportamento da mistura ternária quando comparado com a temperatura de 20°C. De acordo com os coeficientes estimados a polpa centrifugada de framboesa continuou exercendo uma grande influência no aumento da K_{oc} . Esse comportamento demonstra que a polpa de framboesa centrifugada tem sua estrutura molecular pouco alterada pelo calor quando combinado com outras polpas. De acordo com o diagrama de pareto ilustrado na Figura 4.32, a interação binária entre as polpas centrifugadas de morango e amora-preta não foi significativa, podendo, portanto ser desconsiderada no modelo.

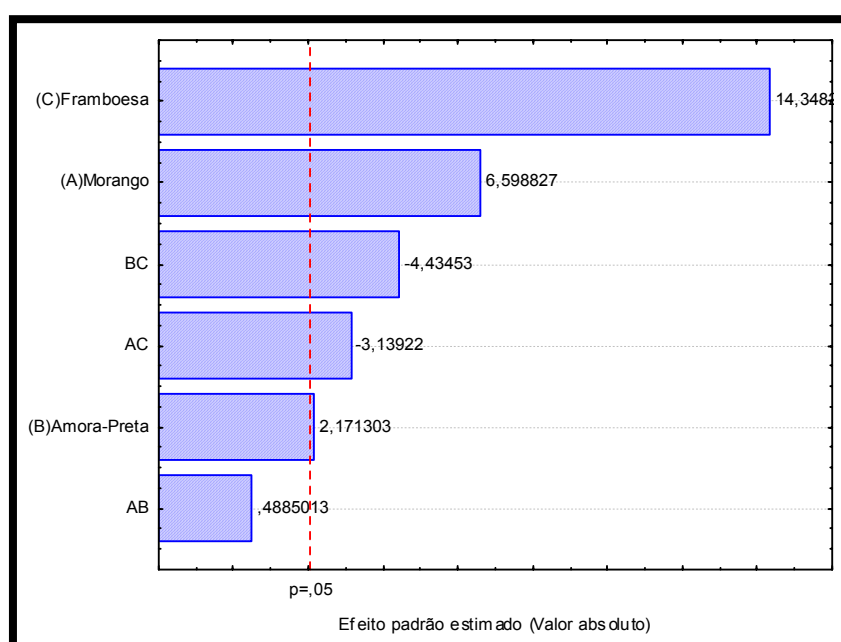
TABELA 4.25. ESTIMATIVAS DOS COEFICIENTES[#] PARA A TENSÃO INICIAL (K_{oc}) PARA A TEMPERATURA DE 60°C

Pseudo- componentes	X'1	X'2	X'3	X'1X'2	X'1X'3	X'2X'3
Coeficientes da equação	0,052*	0,017*	0,11*	0,017	-0,11*	-0,163*
Erro padrão do coeficiente	0,007	0,007	0,007	0,037	0,037	0,037

Coeficientes assinalados com asterisco (*) são estatisticamente significativos ($P \leq 0,05$)

[#] Modelo quadrático. X'1 – Morango, X'2 – Amora-preta e X'3 - Framboesa

FIGURA 4.32. GRÁFICO DE PARETO PARA A TENSÃO INICIAL (K_{oc}) NA TEMPERATURA DE 60°C



O modelo quadrático foi o que apresentou um melhor ajuste aos dados experimentais, com valor de R^2 de 0,81 e valor de erro puro próximo de zero. Na Tabela 4.26 pode-se verificar que a falta de ajuste devido às replicatas não foi significativa ($P>0,05$).

TABELA 4.26. ANÁLISE DE VARIÂNCIA[#] PARA A TENSÃO INICIAL (K_{oc}) NA TEMPERATURA DE 60°C

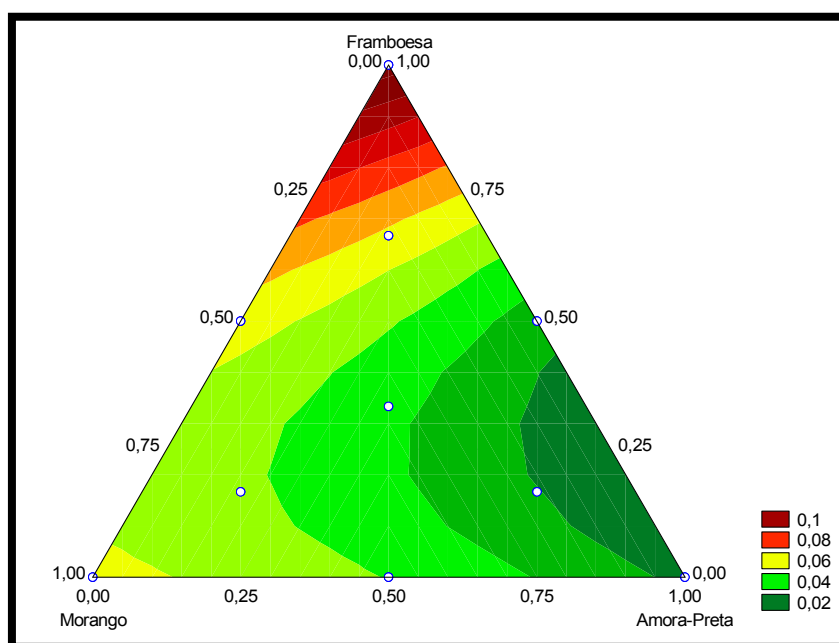
Parâmetros	Tensão inicial (K_{oc})				
Fonte de Variação	S.Q	G.L	M.Q	F	P
Regressão	0,02137	5	0,004275	20,78	0,000*
Resíduos	0,00493	24	0,000206		
Falta de Ajuste	0,00167	4	0,000418	2,56	0,07
Erro Puro	0,00326	20	0,000163		
Total	0,02631	29	0,000907		

[#] Modelo quadrático

SQ: Soma dos Quadrados; GL: Graus de Liberdade; MQ: Média dos Quadrados

Na Figura 4.33 encontra-se representado o ajuste com o modelo quadrático aos dados experimentais para a tensão inicial à 60°C. De acordo com o diagrama ternário com polpas de frutas vermelhas centrifugadas, a polpa de amora-preta contribui para os menores valores de K_{oc} , enquanto que a polpa de framboesa colabora para os maiores valores de K_{oc} , ficando a polpa de morango em um valor intermediário.

FIGURA 4.33. DIAGRAMA TERNÁRIO PARA A TENSÃO INICIAL (K_{oc}) NA TEMPERATURA DE 60°C AJUSTADO PELO MODELO QUADRÁTICO.



Na Tabela 4.27 apresenta a estimativa dos coeficientes para a viscosidade plástica de Casson (K_c) obtidos pelo modelo quadrático para as misturas ternárias com polpas centrifugadas. A polpa centrifugada de framboesa (X'3) exerceu o maior aumento da viscosidade plástica de Casson do que a polpa centrifugada de morango (X'1) e amora-preta (X'2). As interações binárias AB e AC não foram significativas ao nível de 95% de probabilidade e, portanto podem ser desprezadas da equação que representa a resposta K_c (Figura 4.34).

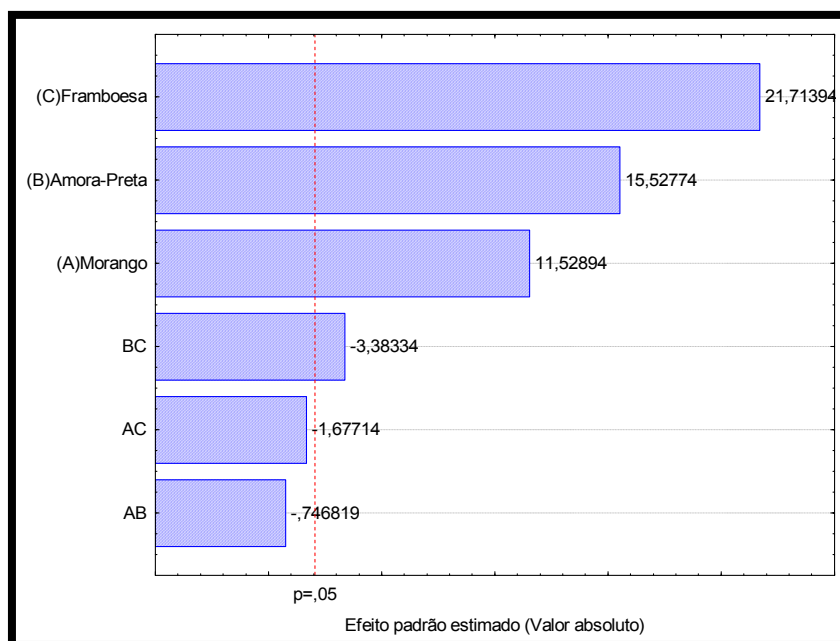
TABELA 4.27. ESTIMATIVAS DOS COEFICIENTES[#] PARA A VISCOSIDADE PLÁSTICA DE CASSON (K_c) PARA A TEMPERATURA DE 60°C

Pseudo- componentes	X'1	X'2	X'3	X'1X'2	X'1X'3	X'2X'3
Coeficientes da equação	0,020*	0,027*	0,037*	-0,006	-0,013	-0,027*
Erro padrão do coeficiente	0,002	0,002	0,002	0,008	0,008	0,008

Coeficientes assinalados com asterisco (*) são estatisticamente significativos ($P \leq 0,05$)

[#] Modelo quadrático. X'1 – Morango, X'2 – Amora-preta e X'3 - Framboesa

FIGURA 4.34. GRÁFICO DE PARETO PARA A VISCOSIDADE PLÁSTICA DE CASSON (K_c) NA TEMPERATURA DE 60°C



De acordo com a análise de variância apresentada na Tabela 4.28 não houve falta de ajuste devido às replicatas ($P > 0,05$), mostrando que os dados experimentais obtidos em triplicatas para as 10 misturas apresentam um baixo desvio padrão e uma boa repetibilidade.

TABELA 4.28. ANÁLISE DE VARIÂNCIA[#] PARA A VISCOSIDADE PLÁSTICA DE CASSON (K_c) NA TEMPERATURA DE 60°C

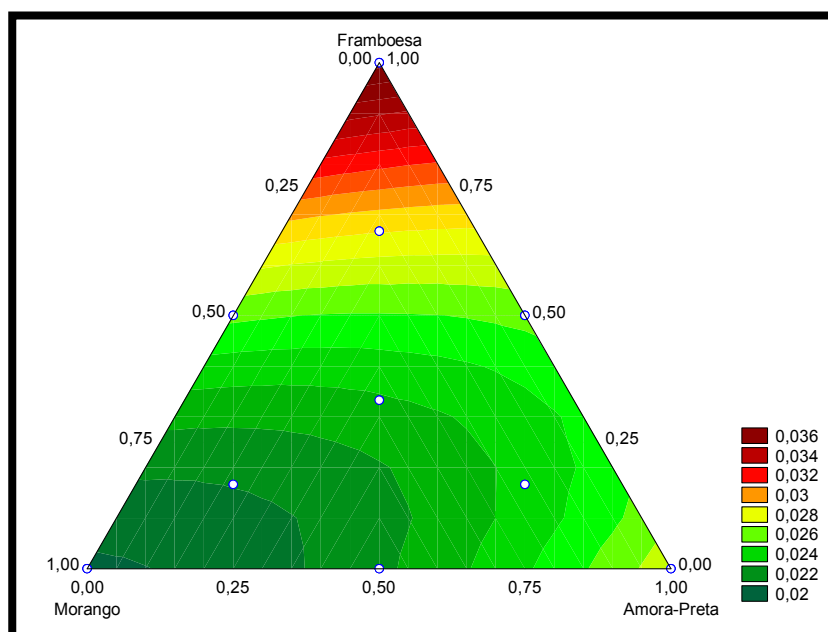
Parâmetros	Viscosidade plástica de Casson (K_c)				
Fonte de Variação	S.Q	G.L	M.Q	F	P
Regressão	0,00067	5	0,00013	14,14	0,000*
Resíduos	0,00023	24	0,00001		
Falta de Ajuste	0,00008	4	0,00002	2,68	0,06
Erro Puro	0,00015	20	0,00000		
Total	0,00090	29	0,00003		

[#] Modelo quadrático

SQ: Soma dos Quadrados; GL: Graus de Liberdades; MQ: Média dos Quadrados

A Figura 4.35 apresenta o diagrama ternário para a viscosidade plástica de Casson obtida na temperatura de 60°C. O ajuste dos dados reológicos ao modelo quadrático resultou em um coeficiente de determinação de 0,75. Comparando as Figuras 4.35 (60°C) e 4.31 (20°C) pode-se observar que não houve uma mudança significativa em relação ao efeito da temperatura nas misturas ternárias, exercendo a fração de framboesa em ambas as temperaturas estudadas um maior efeito na viscosidade plástica de Casson, quando comparada com as outras frações.

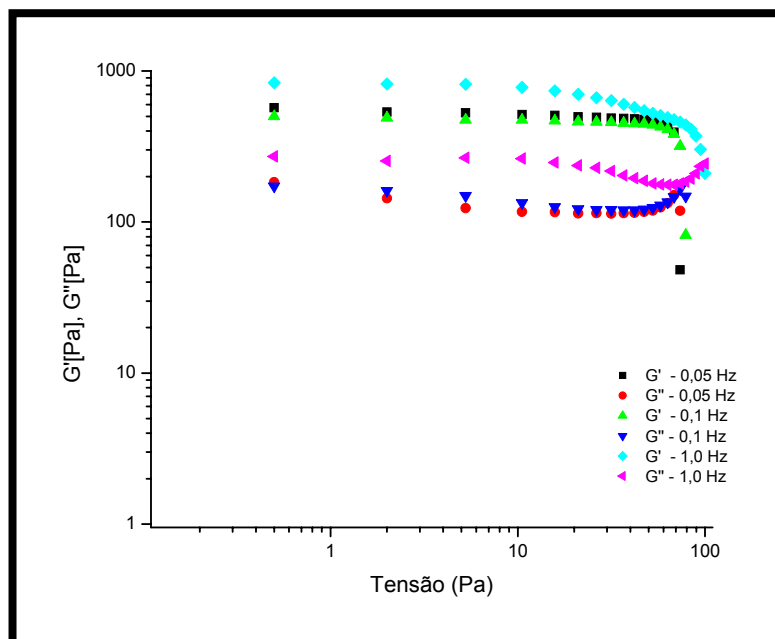
FIGURA 4.35. DIAGRAMA TERNÁRIO PARA A VISCOSIDADE PLÁSTICA DE CASSON (K_c) NA TEMPERATURA DE 60°C AJUSTADO PELO MODELO QUADRÁTICO



4.2.7. Análises reológicas dos sistemas pécticos – Regime oscilatório

Para a determinação do comportamento dos sistemas pécticos foi realizada uma varredura de tensão em cada sistema obtido, como o objetivo de se determinar a região viscoelástica. Para esta análise utilizou-se uma faixa de tensão de 0 a 100 Pa em três diferentes valores de frequência (0,05Hz, 0,1Hz e 1,0Hz). Conforme o item 3.3.3 da seção de Material e Métodos a região viscoelástica é conhecida por ser a região onde a estrutura do gel é preservada, ou seja, os módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') são independentes da frequência. É de fundamental importância a análise em regime oscilatório ser realizadas nesta região, pois de forma diferente, os valores dos módulos serão muito menores devido ao cisalhamento e a destruição da rede péctica. As Figuras 4.36 a 4.38 apresentam a relação entre os módulos (G' e G'') e a tensão nas três frequências estudadas para os sistemas pécticos

FIGURA 4.36. REGIÃO VISCOELASTICA PARA O SISTEMA PÉCTICO DE MORANGO (10 Pa) NA TEMPERATURA DE 20°C. SENSOR DE MEDIDA C-60/2° TI, COM ABERTURA DE 100 μ m.



Pela a interpretação das Figuras 4.36 a 4.38 determinou-se a região viscoelástica para os três sistemas pécticos em função da tensão. Para o sistema péctico de morango (SPM) a tensão escolhida foi 10 Pa, pois acima deste valor os módulos elástico e viscoso começaram a apresentar dependência da tensão. Para os sistemas pécticos de amora-preta (SPA) e de framboesa (SPF) a tensão escolhida foi 1 Pa.

FIGURA 4.37. REGIÃO VISCOELASTICA PARA O SISTEMA PÉCTICO DE AMORA-PRETA (1 Pa) NA TEMPERATURA DE 20°C (1 Pa). SISTEMA DE MEDIDA C-60/2° TI, COM ABERTURA DE 100 μ m.

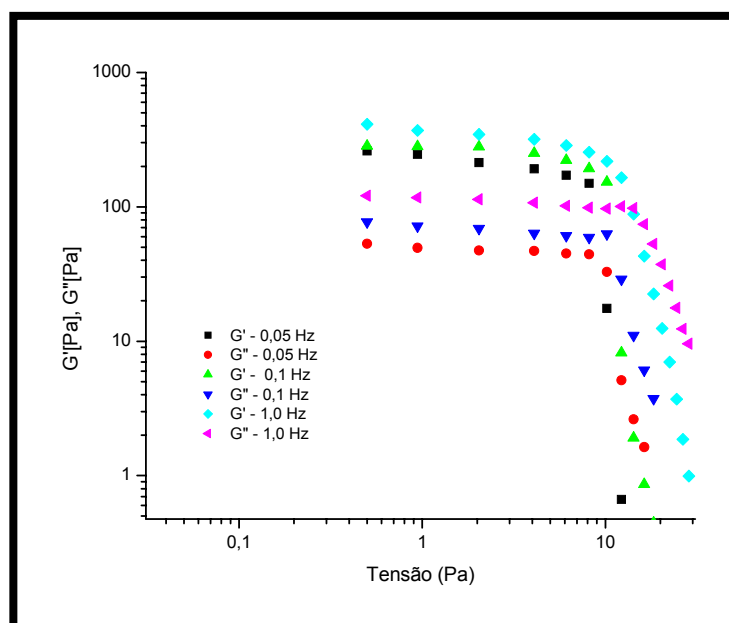
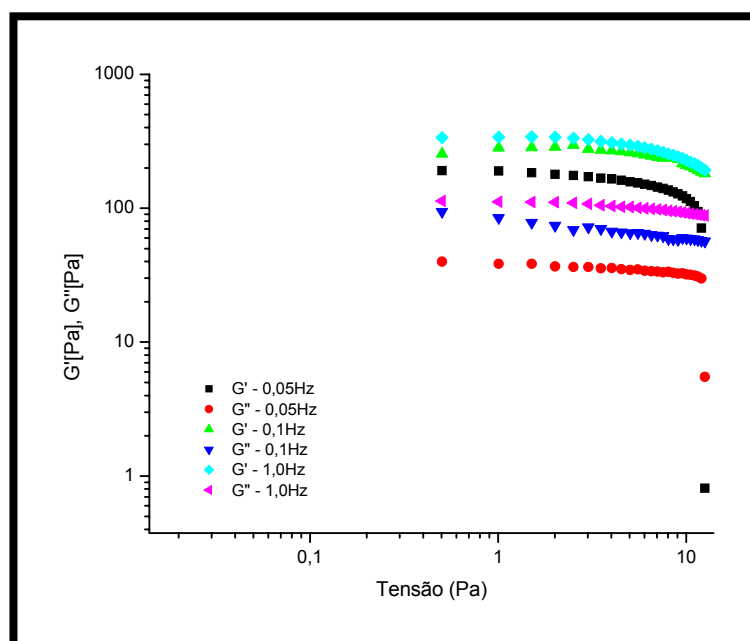


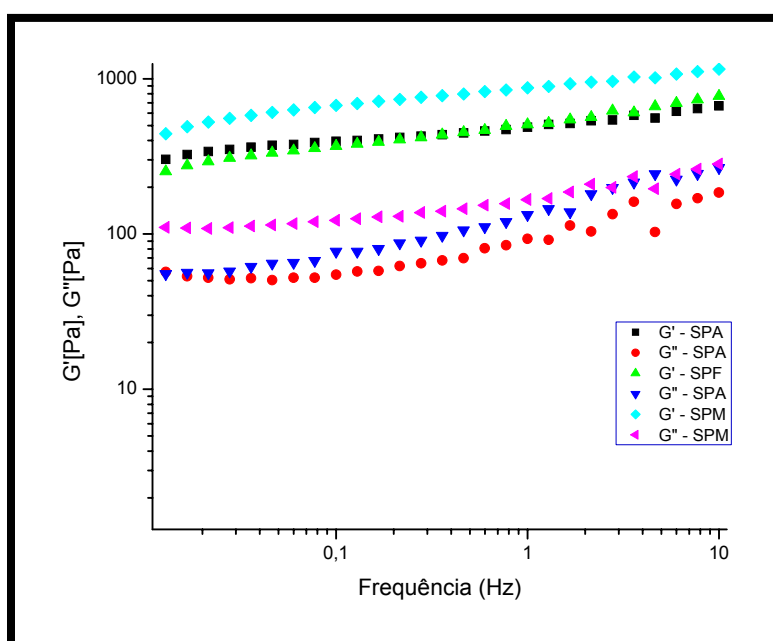
FIGURA 4.38. REGIÃO VISCOELÁSTICA PARA O SISTEMA PÉCTICO DE FRAMBOESA (1 PA) NA TEMPERATURA DE 20°C (1 PA). SISTEMA DE MEDIDA C-60/2° TI, COM ABERTURA DE 100µm.



De acordo com os dados obtidos na região viscoelástica, a deformação do SPM sob uma tensão de 10 Pa foi menor do que 3%, enquanto que para SPA e SPF sob uma tensão de 1 Pa, as deformações foram 0,46% e 0,38%, respectivamente. Para a caracterização da força dos sistemas pécticos das três polpas de frutas vermelhas, foi realizado uma varredura de frequência (baixa amplitude) na faixa de 0,01 a 10 Hz, aplicando os valores das tensões obtidos na região viscoelástica pela relação entre os módulos x tensão. A Figura 4.39 mostra a variação de G' e G'' (espectro mecânico) como uma função da frequência na temperatura de 20°C. Através deste gráfico, pode-se observar que os três sistemas pécticos estudados formam géis fortes, uma vez que G' (módulo de armazenamento) foi maior que G'' (módulo elástico) em toda a faixa de frequência. Com o aumento da frequência não foi observado o “fenômeno de crossover”, ou seja, a interseção entre os dois módulos. Este fenômeno ocorre quando $G' = G''$, ou seja, no ponto onde a fase lag (δ) é igual a $\pi/4$. Segundo STEFFE, (1996), uma solução diluída, uma solução concentrada e um gel apresentam comportamentos distintos quando submetidos a uma varredura de frequência. Em uma solução diluída, G'' é muito maior que G' sob toda a faixa de frequência, mais se aproxima um do outro em altos valores de frequência. As curvas de G'' e G' se interceptam no meio da faixa de frequência para soluções concentradas, apresentando uma clara evidência de um comportamento mais próximo de um sólido em altas frequências. G' é

significativamente maior que G'' através de toda a faixa de frequência no caso de um gel. É significativo observar que os módulos são fortemente dependentes da frequência no caso de soluções diluídas e concentradas, mais praticamente independentes para um gel.

FIGURA 4.39. VARREDURA DE FREQUÊNCIA A 20°C DOS SISTEMAS PÉCTICOS (5% m/v). G' (MÓDULO DE ARMAZENAMENTO) E G'' (MÓDULO DE PERDA). SPM – SISTEMA PÉCTICO DE MORANGO; SPA – SISTEMA PÉCTICO DE AMORA-PRETA; GPF – SISTEMA PÉCTICO DE FRAMBOESA. SENSOR DE MEDIDA C-60/2° TI, COM ABERTURA DE 100 μ m.



Uma vez determinado que os sistemas pécticos possuem caráter de gel, a partir deste ponto passou-se a considerá-los com géis e não mais como um sistema. Neste trabalho, os valores da $\tan \delta$, o qual é a razão entre G'/G'' (NAÉ, 1993) foram utilizados para caracterizar a força dos géis pécticos. Os valores da $\tan \delta$ foram considerados inversamente proporcionais a força dos géis. Comparando os três tipos de géis pécticos obtidos, o GPM demonstrou ser mais forte quando comparado com GPA e GPF. Por outro lado, GPF mostrou ser um gel mais forte que GPA. Esses resultados podem ser associados com a quantidade de ácido galacturônico encontrada durante as análises químicas e físicas das pectinas (Tabela 4.2). O ácido galacturônico está diretamente relacionado com a formação da rede de pectina. Além disso, a diferença entre a força dos três géis pécticos pode ser atribuída aos valores do grau de

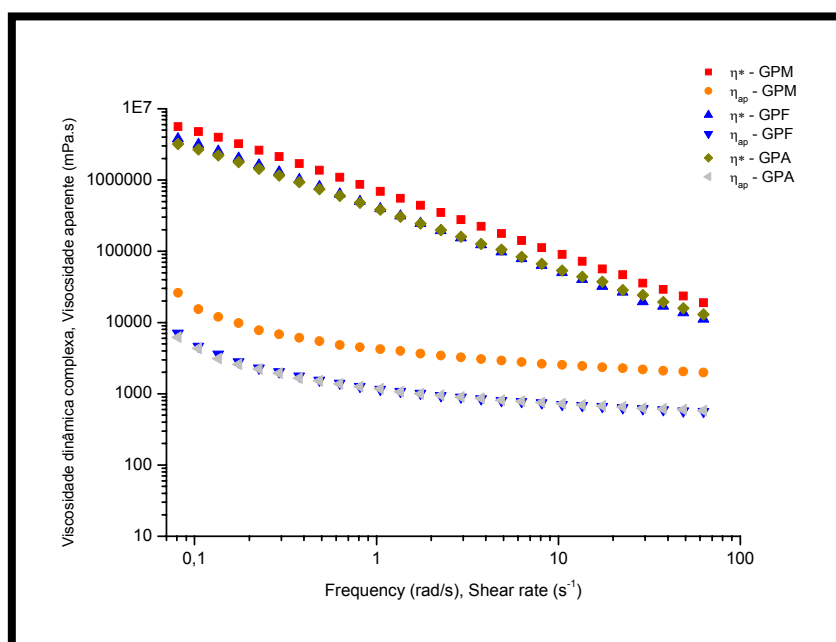
esterificação e massa molecular média desses biopolímeros. As pectinas extraídas dessas frutas vermelhas estudadas neste trabalho podem ser classificadas como pectinas de alta metoxilação, apresentado o grau de esterificação maior que 50%. A pectina de morango apresentou os maiores valores de grau de esterificação e massa molecular média (67,28% e 101.434 g/mol, respectivamente) e esses dados explicam porque o gel obtido com essa pectina foi mais forte do que aqueles obtidos com as pectinas de amora-preta e framboesa.

Para melhor caracterizar as propriedades reológicas dos géis pécticos de morango (GPM), amora-preta (GPA) e framboesa (GPF) realizou-se o experimento de Cox-Merz. A relação de Cox-Merz está apresentada na equação 4.2:

$$\eta^*(\omega) = \eta_{ap}(\gamma)\omega = \gamma \quad \text{Equação 4.2}$$

onde, η^* é a viscosidade dinâmica complexa (mPa.s), η_{ap} é a viscosidade aparente de cisalhamento (mPa.s), ω é a frequência de oscilação (rad/s) e γ é a taxa de cisalhamento (s^{-1}). Se a viscosidade dinâmica complexa plotada em relação à frequência for consistentemente maior do que a viscosidade aparente plotada em relação à taxa de cisalhamento, pode-se afirmar que existe uma estrutura de gel (HAN et al. 2002; ROBERTS & CAMERON, 2002).

FIGURA 4.40. GRÁFICO DE COX-MERZ PARA OS GÉIS PÉCTICOS A 20°C (5% m/v). η^* - VISCOSIDADE DINÂMICA COMPLEXA; η_{ap} – VISCOSIDADE APARENTE DE CISALHAMENTO. GPM (GEL PÉCTICO DE MORANGO); GPF (GEL PÉCTICO DE FRAMBOESA) E GPA (GEL PÉCTICO DE AMORA-PRETA).



Através do gráfico de Cox-Merz (Figura 4.40) pode-se observar que nas três amostras de géis pécnicos, a viscosidade dinâmica complexa foi muito maior que a viscosidade aparente de cisalhamento, confirmando a natureza forte dos géis obtidos. É interessante observar que a dependência da viscosidade dinâmica complexa em relação à frequência comportou-se diferentemente quando comparado com a viscosidade aparente em similares faixas de frequência/taxa de cisalhamento para os três géis pécnicos estudados. Esta diferença é provavelmente o resultado da interação entre partículas e a cadeia estrutural complexa dos géis pécnicos, a qual não ocorre em medidas utilizando pequenas oscilações. Em regime permanente de fluxo, a deformação é maior e a cadeia estrutural rompe em altas taxas de cisalhamento (AHMED, 2004).

Adicionalmente a dependência de G' das três amostras de géis pécnicos em função da frequência angular foi modelada por uma relação utilizando um modelo de potência (Equação 4.3).

$$G = A\omega^b \quad \text{Equação 4.3}$$

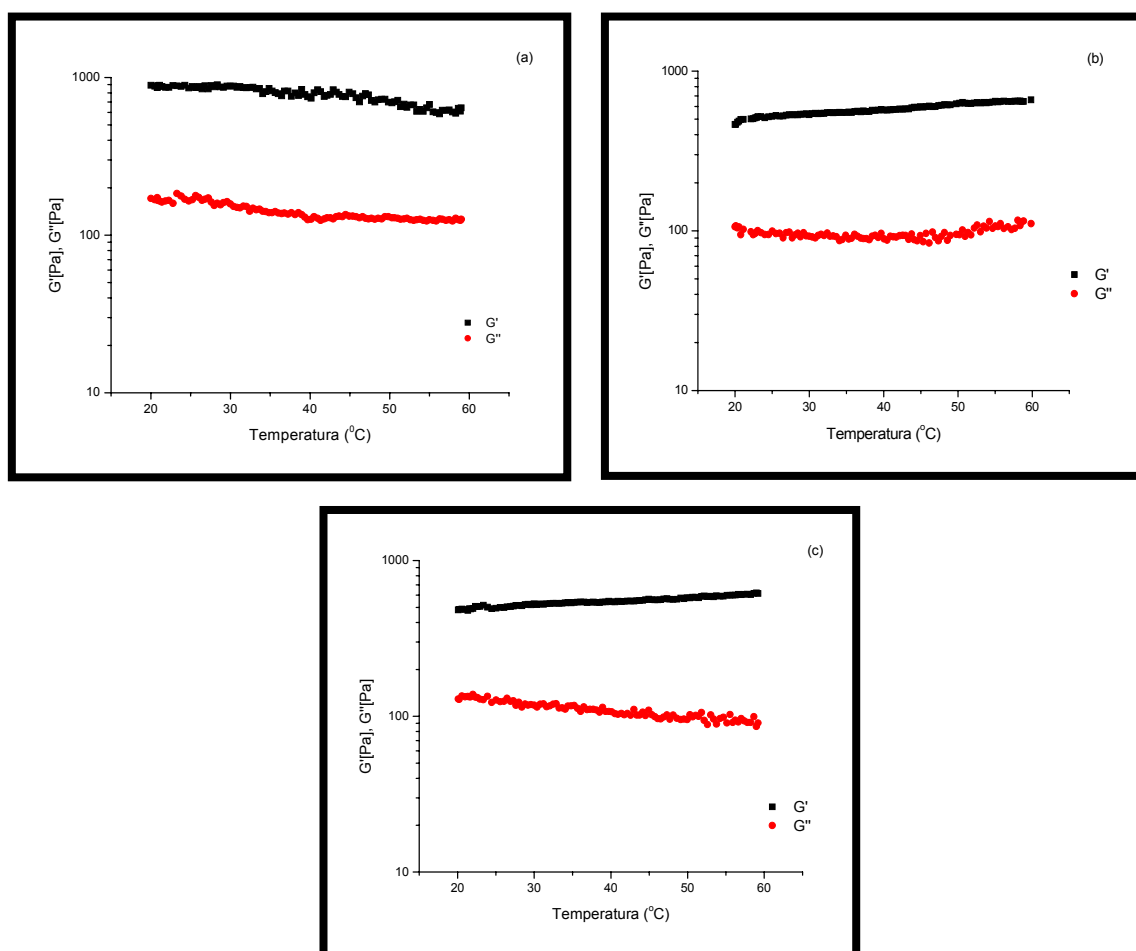
onde, A e b são constantes empíricas. Uma regressão linear de $\log \omega$ versus $\log G'$ resultou no ajuste de uma linha reta. Os coeficientes de determinação obtidos foram 0,97 para GPM, 0,98 para o GPA e 0,99 para o GPF, enquanto que o erro padrão foi menor que 0,006 para os três géis pécnicos. Os coeficientes angulares estimados foram de 0,10 para GPM, 0,16 para o GPA e 0,13 para o GPF. Um gel verdadeiro é caracterizado por um coeficiente angular (slope) de \log de ω versus $\log G'$ próximo zero (ROSS-MURPHY, 1984), enquanto que um gel fraco, soluções concentradas ou dispersões terão um valor do coeficiente angular distantes positivamente de zero. Esta análise mais uma vez mostra o caráter forte dos géis pécnicos obtidos.

Buscando um melhor entendimento dos géis pécnicos, foi estudado o efeito da temperatura (faixa de 20°C a 60°C com incremento de 1°C/min) e do tempo de cisalhamento (30 min). O objetivo desses dois testes foi avaliar a estabilidade dos três géis com o aumento progressivo da temperatura e com um cisalhamento oscilatório constante. O derretimento e o comportamento viscoelástico pode variar grandemente dependendo da origem do biopolímero e das condições de geleificação (TISCHER et al. 2006). Uma vez que a temperatura pode influenciar grandemente os biopolímeros, após observar a variação dos módulos em função da frequência, nós examinamos a

influência da temperatura em relação ao comportamento viscoelástico dos géis pectícos.

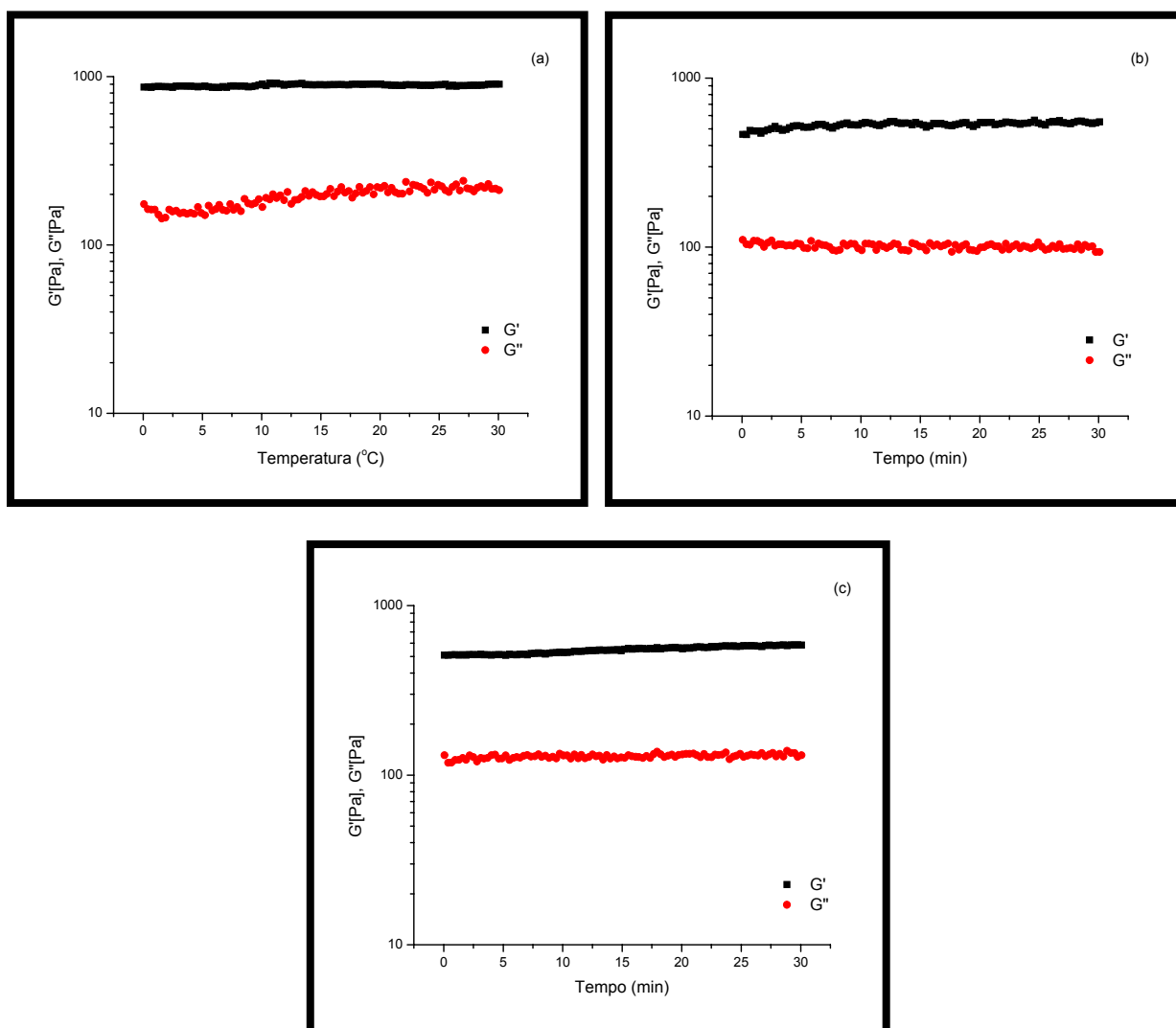
A Figura 4.41 mostra o efeito da temperatura nos géis pectícos extraídos de polpas de frutas vermelhas. Conforme ilustrado na Figura 4.41 (a), com o aumento progressivo da temperatura o gel pectíco de morango (GPM) apresentou uma boa estabilidade, mantendo a característica de um gel forte ($G' > G''$). O gel pectíco de amora-preta, da mesma forma que o GPM manteve a sua estrutura de gel com o aumento da temperatura [Figura 4.41 (b)], sendo que pode-se observar que há uma tendência de aumento do módulo G' . Já o gel pectíco de framboesa com o aumento progressivo de calor, apresentou um distanciamento dos módulos G' e G'' . Este comportamento pode ser atribuído a perda de água durante o aquecimento, embora tenha-se coberto com uma fina camada de óleo os limites entre o sistema cone-placa e amostra para evitar a perda de umidade. Da mesma forma que GPM e GPA, o GPF manteve as características de um gel forte com a variação da temperatura [Figura 4.41 (c)].

FIGURA 4.41. EFEITO DA TEMPERATURA NOS GÉIS PÉCTICOS (5% m/v) DE MORANGO (A), AMORA-PRETA (B) E FRAMBOESA (C). FREQUÊNCIA DE 1Hz E UMA DEFORMAÇÃO DE 5%



O efeito do tempo de cisalhamento em regime oscilatório nos três géis pecticos estudados está apresentado na Figura 4.42. De uma forma geral, o tempo teve pouca influência nos géis pecticos. Pela análise dos módulos de armazenamento e de perda, verifica-se que num tempo de 1800 segundos, G' apresentou um distanciamento constante de G'' . Esta análise vem a confirmar os resultados obtidos tanto pela análise dos módulos em função da frequência e como pelo experimento de Cox.Merz, onde as pectinas extraídas das polpas vermelhas apresentam a capacidade de formar um gel forte.

FIGURA 4.42. EFEITO DO TEMPO DE CISALHAMENTO NOS GÉIS PÉCTICOS (5% m/v) DE MORANGO (A), AMORA-PRETA (B) E FRAMBOESA (C). FREQUÊNCIA DE 1HZ E UMA DEFORMAÇÃO DE 5%.



4.2.8. Efeito da temperatura nas características colorimétricas das misturas ternárias com as polpas integrais.

Atualmente, cada vez mais as indústrias estão buscando meios para oferecerem maior qualidade a seus produtos. A cor desempenha papel importante na aceitação dos alimentos pelo consumidor. A aparência do produto é a primeira impressão que o consumidor tem de um produto alimentício. Se a cor não é aceitável, outros fatores de qualidade, como o sabor e a textura, nem são julgados (FRANCIS, 1995). Segundo SANJINEZ-ARGANDOÑA (2005), são usadas técnicas instrumentais por espectrofotômetros para obter avaliações objetivas da cor através dos sistemas de cores (Munsell, Hunter, CIE, CIELab), definindo o espaço cromático em coordenadas retangulares (L^* , a^* , b^*). A resposta L^* indica a luminosidade do branco ao preto, a^* indica o eixo da cromaticidade do verde (-) ao vermelho (+) e o b^* o eixo da cromaticidade do azul (-) ao amarelo (+) (HAMINIUK et al. 2005).

Com o objetivo de se conhecer os efeitos da temperatura de processamento nos parâmetros colorimétricos, estudou-se o efeito da variação de temperatura (20°C e 60°C) nas misturas ternárias (10 formulações), obtidas pelo delineamento simplex-centróide expandido de 10 tratamentos. Cada formulação foi mantida na temperatura de estudo por 15 minutos para o calor se distribuir uniformemente pela amostra. Nas Figuras 4.43 a 4.45 pode-se observar o efeito da temperatura nos parâmetros L^* , a^* e b^* .

FIGURA 4.43. EFEITO DA TEMPERATURA NAS MISTURAS TERNÁRIAS COM POLPAS INTEGRAIS DE FRUTAS VERMELHAS – COR L^*

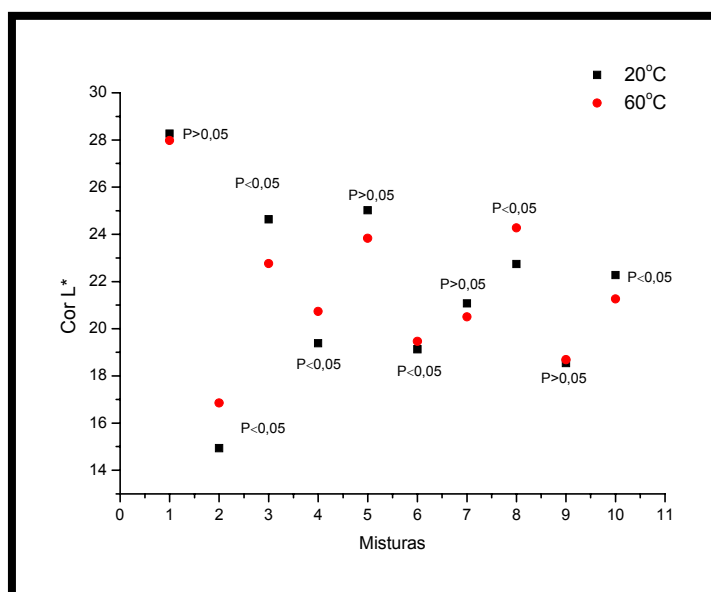


FIGURA 4.44. EFEITO DA TEMPERATURA NAS MISTURAS TERNÁRIAS COM POLPAS INTEGRAIS DE FRUTAS VERMELHAS – COR A*

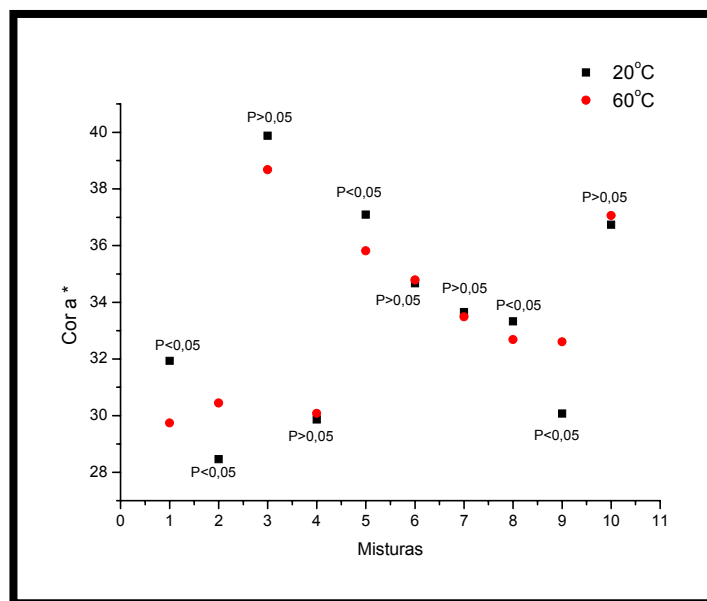
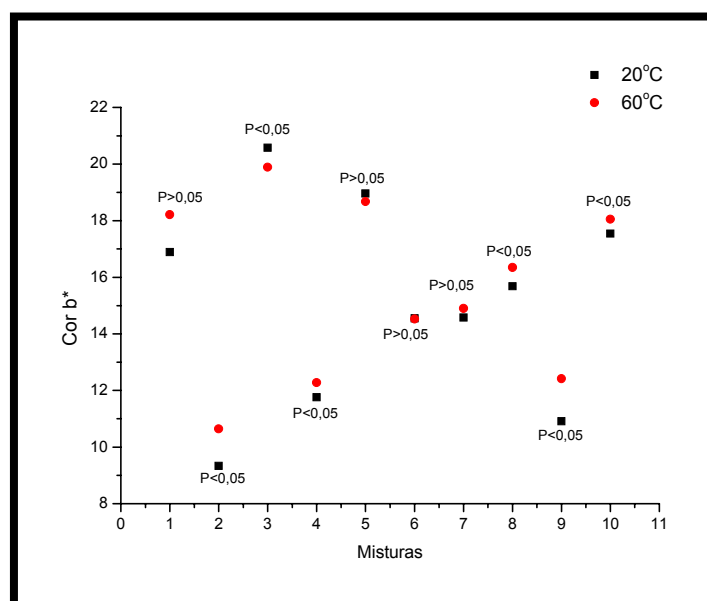


FIGURA 4.45. EFEITO DA TEMPERATURA NAS MISTURAS TERNÁRIAS COM POLPAS INTEGRAIS DE FRUTAS VERMELHAS – COR B*



Pela análise dos gráficos pode-se perceber uma pequena variação dos parâmetros colorimétricos com o aumento da temperatura. Através da análise de média feita pelo teste de Tukey ($P \leq 0,05$), não foi possível caracterizar uma tendência nos parâmetros colorimétricos L^* e a^* após o tratamento térmico. No entanto, a cor b^* , a qual mede o eixo da cromaticidade do azul ao amarelo apresentou uma tendência de aumento com o aumento da temperatura. Em relação à tonalidade das misturas (h°), da mesma forma que nos parâmetros triestímulos, não houve muita variação com o

tratamento térmico. Finalmente, foi realizada uma análise matemática para um melhor entendimento do efeito da temperatura nas misturas ternárias pela substituição dos dados das cores L^* , a^* e b^* na equação 2.24, a qual quantifica a variação total da cor nas misturas ternárias.

$$\Delta E^* = [(L^*_o - L^*)^2 + (a^*_o - a^*)^2 + (b^*_o - b^*)^2]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Equação 2.24}$$

A Tabela 4.29 apresenta os valores da variação total da cor para as misturas ternárias, onde se considerou a temperatura de 20°C como a condição padrão e a temperatura de 60°C como a amostra tratada. Em relação ao efeito da temperatura nas misturas ternárias, a mistura um a qual contém 100% de polpa integral de morango, foi a mais sensível com o tratamento térmico devido ao maior valor de ΔE^* , enquanto que a mistura 6 (50% de polpa de amora-preta e 50% de polpa de framboesa) apresentou um menor variação na cor total com o aumento da temperatura. Do ponto de vista industrial, cada vez mais tem se buscado a fabricação de produtos processados que mantenham o máximo das suas características iniciais enquanto matéria-prima. De uma maneira geral, todas as misturas ternárias apresentaram uma boa manutenção da cor em função do processamento térmico.

TABELA 4.29. VARIAÇÃO TOTAL DAS CORES DAS MISTURAS TERNÁRIAS COM O TRATAMENTO TÉRMICO

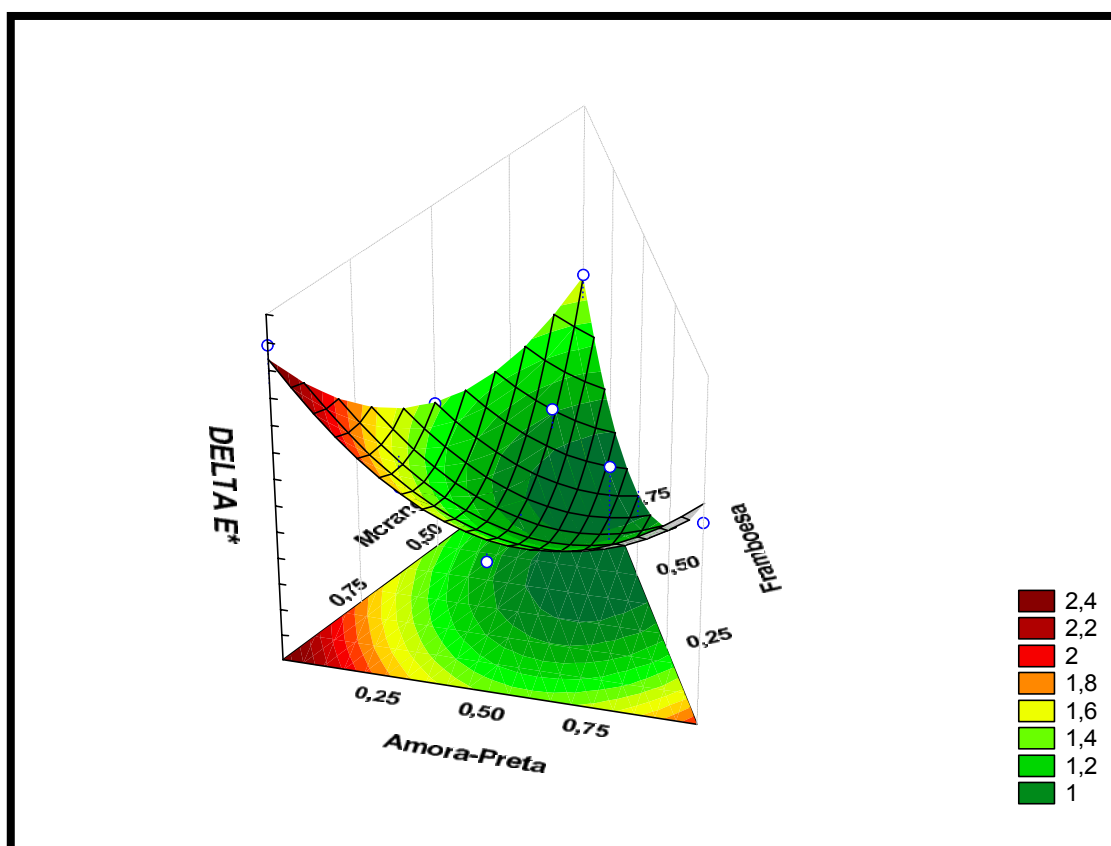
Misturas	ΔE^*
Mistura 1	2,58
Mistura 2	1,74
Mistura 3	1,52
Mistura 4	1,21
Mistura 5	1,33
Mistura 6	0,58
Mistura 7	0,82
Mistura 8	1,33
Mistura 9	1,71
Mistura 10	1,08

- Variação da temperatura - 20°C para 60°C

Os dados obtidos neste estudo em relação a cor das misturas ternárias estão em concordância com IBARZ & LOZANO (1997), os quais estudaram a mudança de cor em polpas de frutas concentradas de maçã, pêssego e ameixa durante o tratamento térmico com altas temperaturas. De acordo com esses autores, as polpas de frutas não são muito sensíveis a deterioração da cor em altas temperaturas, temperaturas essas, encontradas normalmente durante o processamento e enlatamento de produtos alimentícios. Este estudo explica o porque da pequena variação encontrada nos valores dos parâmetros colorimétricos, de acordo com as Figuras 4.43 a 4.45.

Através da análise da Figura 4.46, pode-se observar claramente que: maior quantidade da polpa de morango, menor a quantidade da polpa de amora-preta maior e 50% de polpa de framboesa, maior será o efeito da temperatura na cor destas misturas, de acordo com o parâmetro colorimétrico ΔE^* . Os menores valores da variação total da cor dá-se com 50% de framboesa, menores quantidades de polpa de morango e maior quantidade da polpa de amora-preta.

FIGURA 4.46. SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA A VARIAÇÃO TOTAL DA COR PARA AS MISTURAS TERNÁRIAS DE POLPAS DE FRUTAS VERMELHAS



5. CONCLUSÃO

Entre as conclusões mais relevantes desta pesquisa pode-se citar:

Em todas as formulações, as misturas ternárias com as polpas integrais de frutas vermelhas nas temperaturas de 20°C e 60°C apresentaram comportamento pseudoplástico, com todos os parâmetros reológicos (n , K , τ_0 e η_{ap}) sendo bem representados pelo modelo de Herschel-Bulkley. Com o aumento na temperatura foi observado um decréscimo nos valores dos parâmetros reológicos. De acordo com os dados de efeito da temperatura nos parâmetros reológicos, as polpas de morango e framboesa apresentaram uma maior estabilidade ao tratamento térmico, enquanto que a polpa integral de amora-preta apresentou uma menor estabilidade ao aumento da temperatura.

Em relação às misturas ternárias obtidas com as polpas vermelhas centrifugadas e ajustadas pelo modelo reológico de Casson, um comportamento newtoniano foi observado. Este comportamento justifica-se pela remoção dos sólidos insolúveis durante o processo de centrifugação. Da mesma forma que nas misturas ternárias com as polpas integrais, ocorreu uma redução dos parâmetros reológicos tensão inicial (K_{oc}) e viscosidade plástica de Casson (K_c) com o aumento da temperatura. De maneira geral, a polpa centrifugada de framboesa contribuiu efetivamente para os maiores valores da tensão inicial e viscosidade plástica de Casson em ambas as temperaturas estudadas.

Foram obtidos bons modelos para os parâmetros n , K , τ_0 e η_{ap} para as misturas com as polpas integrais e para os parâmetros K_{oc} e K_c nas misturas de polpas centrifugadas nas temperaturas de 20°C e 60°C. Todas as respostas obtidas apresentaram altos valores de coeficiente de determinação e baixos valores de erro puro. A análise de falta de ajuste (*"Lack-of-Fit"*) demonstrou que os dados experimentais obtidos apresentaram uma boa repetibilidade, colaborando para a obtenção de modelos robustos e preditivos.

Relacionado ao teste de reologia oscilatória dinâmica, um comportamento típico de gel foi determinado para os sistemas pécticos utilizando as pectinas extraídas das polpas de frutas vermelhas, sendo isso confirmado pelos experimentos de Cox-Merz e pelos valores de $\tan \delta$. O gel péctico de morango foi considerado o mais forte, em comparação com o GPA e o GPF, sendo esta afirmação confirmada pelos valores do grau de esterificação da pectinas (DE), massa molecular média (M_w) e pelo ajuste dos

dados de G' (módulo elástico) ao modelo de potência. Os três géis pécticos apresentaram uma boa estabilidade ao aumento da temperatura e ao tempo de cisalhamento oscilatório constante.

As misturas ternárias com as polpas de frutas vermelhas na sua forma integral apresentaram uma boa estabilidade em relação ao tratamento térmico, de acordo com os dados colorimétricos L^* , a^* e b^* . De acordo com os dados de variação total da cor (ΔE^*), a mistura um, a qual contém 100% de polpa integral de morango, foi a mais sensível com o tratamento térmico devido ao maior valor de ΔE^* , enquanto a mistura 6 (50% de polpa de amora-preta e 50% de polpa de framboesa) apresentou um menor variação na cor total com o aumento da temperatura. Pela análise da superfície de resposta para as misturas ternárias quanto maior a quantidade de polpa de morango e menor a quantidade da polpa de amora-preta, mais sensível será a mistura ao tratamento térmico.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar o efeito de altas pressões comportamento reológico das misturas ternárias;
- Avaliar o comportamento reológico em misturas ternárias despectinizadas e sonicadas;
- Realizar análise de microscopia eletrônica de varredura ou força atômica, com o objetivo de elucidar as diferenças entre as três pectinas extraídas das polpas de frutas vermelhas em relação ao tamanho das partículas;
- Avaliar o comportamento das misturas ternárias e das pectinas em relação à temperatura de transição vítrea, através da análise de calorimetria.

REFERÊNCIAS

AHMED, A. E. R., LABAVITCH, J. M. *Journal of Food Biochemistry*, 1, 361-365, 1977.

AHMED, J. Rheological behaviour and colour changes of ginger paste during storage. *International Journal of Food Science and Technology*, 39, 325–330, 2004.

AHMED, J., RAMASWAMY, H.S. & NGADI, O. Rheological characteristics of Arabic gum in combination with guar and xanthan gum using response surface methodology: effect of temperature and concentration. *International Journal of Food Properties*, 8, 179–192, 2005.

ANCOS, B., GONZALEZ, E., CANO, P.M. Differentiation of raspberry varieties according to anthocyanin composition. *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -Forschung A*, 208, p.33-38, 1999.

ANTUNES, L. E. C., CHALFUN, N. N. J., REGINA, M. de A. HOFFMANN, A. Blossom and ripening periods of blackberry varieties in Brazil. *Journal of the American Pomological Society*, University Park, 54(4), 164-168, 2000.

ANTUNES, L. E. C. Amora-preta: nova opção de cultivo no Brasil. *Ciência Rural*, Santa Maria, 32, 1, 151-158, 2002.

ARSLAN, N. Extraction of pectin from sugar-beet pulp and intrinsic viscosity–molecular weight relationship of pectin solutions. *Journal of Food Science and Technology*, 32, 381–385, 1995.

AOAC. *Official Methods of Analysis*. 17th ed. Gaithersburg, Maryland, USA, AOAC International, 2000.

AWC. *Academic Web Courses*. Disponível:

<http://academic.emporia.edu/schulmem/hydro/TERM%20PROJECTS/Gunther/strawberry.jpg>. Acesso dia: 12.01.2007.

BASSOLS, M. C., MOORE, J.N. '*Ébano*' primeira cultivar de amoreira-preta sem espinhos lançada no Brasil. Pelotas : EMBRAPA UEPAE de Cascata, 1981. 16p. (EMBRAPA Documento).

BERNS, R.S. *Principles of Color Technology*, 3rd edition, John Wiley & Sons, 2000.

BIBVIRT. *Biblioteca Virtual do Estudante Brasileiro*. USP – Universidade de São Paulo. Disponível em: <www.bibvirt.futuro.usp.br/especiais/frutasnobrasil/araca.html>. Acesso em: 08/01/2007.

BIBVIRT. *Biblioteca Virtual do Estudante Brasileiro*. USP – Universidade de São Paulo. Disponível em: <www.bibvirt.futuro.usp.br/especiais/frutasnobrasil/amora.html>. Acesso em: 08/01/2007

BIRD, R.B., STEWART, W. E., LIGHTFOOT, E. N. *Fenomena Transport*. Editorial Reverté, S.A; 1960.

BLEINROTH, E. W. Recomendações para armazenamento. *Toda Fruta*, São Paulo, 5, 34-37, 1986.

BLUMENKRANTZ, N., ASBOE-HANSEN, G. New method for quantitative determination of uronic acids. *Analytical Biochemistry*, 54, 484-489, 1973.

BOURNE, M. C., *Food texture and viscosity: concept and measurement*. New York : Academic Press, p.325, 1982.

BRACONNOT, H. Nouvelles observations sur l'acide pectique. *Annales de chimie et de physique*, 30, 96-102, 1825.

BRADDOCK R. J., (1999). In: *Handbook of citrus by-products and processing technology*; Wiley, J. & Sons, Inc, New-York, 1999.

BRANCO, I.G. *Suco de laranja concentrado - comportamento reológico a baixas temperaturas* (pp. 91). Dissertação de Mestrado. Campinas, Brasil: Universidade de Campinas, 1995.

BRANCO, I. G. *Estudo do comportamento reológico de misturas ternárias com sucos de manga, laranja e cenoura*. Unicamp, Campinas, SP. Tese de Doutorado, 163p. 2001.

BRANCO, I. G., & GASPARETTO, C. A Response surface methodology applied to the study of temperature effect on the rheological behavior of ternaries mixtures with mango pulp and orange and carrot juices. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 23, 166-171. 2003.

BROUILLARD, R (1982) *Chemical Structure Of Anthocyanins*. In: Makakis P (Ed) *Anthocyanins as Food Colorants*. Academic, New york

BRETT, C., WALDRON, K. In: *Physiology and biochemistry of plant cell walls*. Cambridge, 1996.

CALVO, C.; DURÁN, L. *Propiedades Físicas II – Ópticas y color*. In: 122 CITED – Instituto Politécnico Nacional. Temas en Tecnología de alimentos, v. 1. Mexico, Ed: José Miguel Aguilera, v. 1, 1997.

CASSON, N. A. *Flow equation for pigment-oil suspensions of the printing ink type, in Rheology of Disperse Suspensions*. C.C. Mill (Ed.) Pergamon press, New York, 1959.

CCRC – COMPLEX CARBOHIDRATE REASERCH CENTER. *Plant Cell Walls*. Disponível em: <<http://www.ccrc.uga.edu/~mao/intro/outline.htm>>. Acesso em: 08/01/2007.

CHAKRABANDHU, K., & SINGH, R. K. Rheological properties of coarse food suspensions in tube flow at high temperatures. *Journal of Food Engineering*, 66, 117–128, 2005.

CHHABRA, R. P. & RICHARDSON, J. F. *Non-Newtonian flow in the process industries: fundamentals and engineering applications*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1999.

CHRISTENSEN, P. E. Methods of grading pectin in relation to the molecular weight (intrinsic viscosity) of pectin. *Food Research*, 19(163), 1954.

CORNELL. *University of Cornell*. Disponível:

<http://www.hort.cornell.edu/departament/faculty/pritts/BerryDoc/Berrydoc.htm>. Acesso dia 14.01.2007.

DOUBLIER, J. L., LEFEBVRE, J. *Flow properties of fluid food materials*, in Singh, R. P. and Medina, A. G. (Ed.), "Food properties and computer-aided engineering of food processing systems", Dordrecht [Netherlands], Boston, pp. 245-269, 1989.

FEITOSA, T., MUNIZ, C. R., BASTOS, M. S. R., OLIVEIRA, M. E. B., OLIVEIRA, S. Perfil microbiológico de frutas produzidas e comercializadas no estado do Ceará e Rio Grande do Norte, In: *Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 15, 1996. Poços de Caldas, MG.

FERREIRA, G. M., QUEIROZ, A. J. M., CONCEIÇÃO, R. S., & GASPARETTO, C. A. Efeito da temperatura no comportamento reológico das polpas de cajú e goiaba. *Revista de Ciências Exatas e Naturais*, 4 (2), 175-184, 2002.

FIOCRUZ. *Museu da vida*. Disponível:

<http://www.museudavida.fiocruz.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=3&inoid=115&tpl=printerview>, Acesso dia: 12.01.2007.

FRANCIS, F. J. Quality as influenced by color. *Food Quality and Preference*, v. 6, p. 149-155, 1995.

GEHRKE, T. *Reometria de suco concentrado de suco de frutas*. Campinas, UNICAMP. Dissertação de Mestrado. 52p. 1996.

GOOD, H. Solving color measurement challenges of the Food Industry. *HunterLab*, Reston, VA, 2007.

GUILLOTIN, S. *Study on the intra- and intermolecular distributions of substituents in commercial pectins*, Ph.D Thesis (Wageningen University), 2005.

GUILLOTIN, S. E., BAKX, E. J., BOULENGUER, P., MAZOYER, J., SCHOLS, H. A., VORAGEN, A. G. J. Populations having different GalA blocks characteristics are present in commercial pectins which are chemically similar but have different functionalities. *Carbohydrate Polymers*, 60, 391-398, 2005.

HAMINIUK, C. W. I. *Comportamento Reológico e fracionamento pécico das polpas integrais de araçá (Psidium cattleianum sabine) e amora-preta (Rubus spp)*. 2005. 85p. Universidade Federal do Paraná (Dissertação de Mestrado), Curitiba, 2005.

HAMINIUK, C. W. I., OLIVEIRA, C. R. G., BAGGIO, E. C. R., MASSON, M. L. Efeito de pré-tratamentos no escurecimento das cultivares de maçã fuji e gala após o congelamento, *Ciência e Agrotecnologia*, 29(5), 1029 – 1033, 2005.

HAMINIUK, C.W.I., SIERAKOWSKI, VIDAL, J. R. M. B., MASSON, M.L. Influence of temperature on the rheological behavior of whole Araçá pulp (Psidium cattleianum sabine), *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie – Food Science and Technology*, 39(4), 426-430, 2006a.

HAMINIUK, C.W.I., SIERAKOWSKI, M-R., IZIDORO, D. R., MASSON, M.L. Rheological characterization of blackberry pulp, *Brazilian Journal of Food Technology*, 9(4), 291-296, 2006b.

HAMINIUK, C.W.I., SIERAKOWSKI, M-R., MACIEL, G. M., VIDAL, J. R. M .B., BRANCO, I.G., MASSON, M.L. Rheological properties of Butia pulp. *International Journal of Food Engineering*, V. 2, n. 2, pp. 1-12, 2006c.

HAN, X.-Z., CAMPANELLA, O. H., GUAN, H., KEELING, P. L., & HAMAKER, B. R. Influence of maize starch granule-associated protein on the rheological properties of starch pastes. Part II. Dynamic measurements of viscoelastic properties of starch pastes. *Carbohydrate Polymers*, 49, 323-330, 2002.

HENRIQUE, C.M. and CEREDA, M.P. Utilization of biofilms in the postharvest conservation of strawberry (*Fragaria ananassa* Duch) cv IAC Campinas. *Ciência e Tecnologia*, 19(2), 231-233, 1999.

HOLDSWORTH, S. D. Applicability of rheological models to the interpretation of flow and processing behaviour of fluid food products. *Journal of Texture Studies*, v.2, n.4, p.393-418, 1971.

HUNTERLAB. *Applications Note*. v. 13, n. 2, 2001. Disponível em: <<http://www.hunterlab.com>> Acesso dia: 23.01.2007.

IBARZ, A., BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. *Operaciones unitarias en la ingeniería de alimentos*. Technomic. Publishing companing, Inc. Pennsylvania – USA : 85 – 204, 1996.

IBARZ, A., GONÇALVES, C., EXPLUGAS, S. *Rheology of clarified passion fruit juices*. *Fruit Processing*, v.6, n.8, p. 330-333, 1996.

IPPA – *INTERNATIONAL PECTIN PRODUCERS ASSOCIATION*. *What is pectin?*
Disponível: < [www.ippa.info/ what_is_pectin.htm](http://www.ippa.info/what_is_pectin.htm)>. Acesso dia: 08/01/2007.

KRAVTCHENKO, T. P., ARNOULD, I., VORAGEN, A. G. J., PILNIK, W. Improvement of the selective depolymerisation of pectic substances by chemical beta-elimination in aqueous solution. *Carbohydrate Polymers*, 19, 237-242, 1992.

KROKIDA, M.K., MAROULIS, Z.B. & SARAVACOS, G.D. Rheological properties of fluid fruit and vegetable puree products: compilation of literature data. *International Journal of Food Properties*, 4, 179–200, 2001.

LEROUX, J., LANGENDORFF, V., SCHICK, G., VAISHNAV, V., MAZOYER J. Emulsion stabilizing properties of pectin. *Food Hydrocolloids*, 17, 455-462, 2003.

LOZANO, J. E., IBARZ, A. Colour changes in concetrated fruit pulp during heating at high temperatures. *Journal of Food Engineering*, 31, 365-373, 1997.

MA, L., & BARBOSA-CANOVAS, G. V. Rheological characterization of mayonnaise. Part 1: Slippage at Different Oil and Xanthan Gum concentrations. *Journal of Food Engineering*, 25(3), 397-408, 1994.

MACEIRAS, R., ÁLVAREZ, E., CANCELA, M.A. Rheological properties os fruit purees: Effect of cooking. *Journal of Food Engineering*, 2006. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2006.06.028

MCCLEMENTS, J. *Food Biopolymers and Colloids Research Laboratory*. University of Massachusettss Amherst. Disponível em :
<<http://www.unix.oit.umass.edu/~mcclemen/581Rheology.html>>. Acesso dia: 06/01/2007.

MAY, C. D. Industrial pectins: sources, production and applications. *Carbohydrate Polymers*, 12, 79-99, 1990.

MIZRAHI, S., BERK, Z. Flow behavior of concentrated orange juice: mathematical treatment. *Journal of Texture*. 1(3), p.69-79, 1972.

MONSOOR, M.A., KULAPATHY, U. & PROCTOR, A. Improved method for determination of pectin degree of esterification by diffuse reflectance fourier transform infrared spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 2756–2760, 2001.

MORI, E. E. M. Suco de melancia: Processamento, Formulação, Caracterização, Física, Química, Microbiológica e Aceitabilidade. Campinas (SP): UNICAMP, 1996. 199p. Tese de Doutorado.

MORRIS, J. R.; MAKUS, D. J.; MAIN, G. L. Small fruit quality as affected by point of origin-distant versus local. *Journal of Food Quality*, 11,193-204, 1988.

Nae', H.N. Introduction to rheology. In: *Rheological Properties of Cosmetics and Toiletries* (edited by D. Laba). Pp. 9–33. New York: Marcel Dreker, 1993.

OWENS, H. S., SVENSON, H. A., SCHULTZ, T. H. In. *Natural Plant Hydrocolloids, Advances in Chemistry*; Washington DC: Ameridan Chemical Society, 1933.

PAGOT, E., HOFFMANN, A. Produção de pequenas frutas no Brasil. In: *SEMINÁRIO BRASILEIRO SOBRE PEQUENAS FRUTAS*, 1., 2003, Vacaria-RS. Anais. Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho (Documentos 37), 2003. 64p.

PELEGRINE, D. H., VIDAL, J. R. M. B., & GASPARETTO, C. A. Estudo da viscosidade aparente das polpas de manga (Keitt) e abacaxi (Pérola). *Ciência Tecnologia de Alimentos*, 20 (1), 128-131, 2000.

PELEGRINE, D. H., SILVA, F. C., & GASPARETTO, C. A. Rheological behavior of pineapple and mango pulps, *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie. Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie—Food Science and Technology*, 35, 645–648, 2002.

PERKINS-VEAZIE, P., COLLINS, J. K., CLARK, J. R. Cultivars and storage temperature effects on the shelflife of blackberry fruit. *Fruit Varieties Journal*, University Park, 53(4), 201-208, 1999.

RAO, M. A., & RIZVI, S. S. *Engineering properties of foods*, New York, Marcel Dekker, 1986.

RAO, M. A., COOLEY, H. J. Applicability of flow models with yield for tomato concentrates. *Journal of food process engineering*. 3(6), 59-173, 1982.

RAO, M.A., & TATTIYAKUL, J. Granule size and rheological behavior starch dispersions. *Carbohydrate Polymers*, 38, 123–132, 1999.

RASEIRA, M.C.B., GONÇALVES, E.D., TREVISAN, R., ANTUNES, L.E.C. Aspectos técnicos da cultura da framboeseira. Pelotas: *Embrapa Clima Temperado* (Documentos 120), 2004. 22p

ROBERTS, S.A. & CAMERON, R.E. The effects of concentration and sodium hydroxide on the rheological properties of potato starchgelatinization. *Carbohydrate Polymers*, 50, 2446–2455, 2002.

ROLIN, C. Commercial pectin preparations. In: *Pectins and their Manipulation*; Seymour G. B., Knox J. P., Blackwell Publishing Ltd, 222-239, 2002.

ROSS-MURPHY, S.B. (1984). *Rheological methods*. In H. W. S. Chan (Ed.), *Biophysical methods in food reaserch* (p.102). London: Blackwell Scientific Publications.

SANJINÉZ-ARGANDOÑA, E. J. *Goiabas desidratadas osmoticamente e secas: Avaliação de um sistema osmótico semicontínuo, da secagem e da qualidade*. 2005. 157p. Tese (Doutorado), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP.

SANTOS, A. M., RASEIRA, M. B., MADAIL, J. M. Coleção Plantar - A Cultura da Amora-Preta, Brasília: *EMBRAPAS-PI*, 1(33), 28-29, 1996.

SCALON, S. P. Q.; CHITARRA, A. B.; CHITARRA, M. I. F.; ABREU, M. S. Conservação de morangos (*Fragaria ananassa* Duch) cv. Sequóia em atmosfera modificada. *Revista Brasileira de Fruticultura*, Cruz das Almas, 18(3), 431-436, 1996.

SCHARAMM, G. *A pratical approach to rheology and rheometry*. 2nd edition, Karlsruhe, Germany, 2000.

SHARMA, S. K., MULVANEY, S. J., RIZVI, S. S. H. *Food processing engineering : theory and laboratory experiments*. United States of America : Wiley-Interscience. 2000. 348p.

SINGH, R. P. & HELDMAN, D. R. *Introduction to food engineering*, Academic Press, San Diego, 1993.

SUGAI, A. Y. *Processamento descontínuo de purê de manga (Magifera indica Linn), variedade Haden: estudo da viabilidade do produto para pronto consumo*. Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil. pp. 82 (Dissertação de Mestrado), 2002.

STEFFE, J. F. *Rheological Methods in Food Process Engineering*, Press, East Lansing, Michigan State, USA. 418p. 1996.

THIBAULT, J.-F. Automatisation du dosage des substances pectiques par la méthode au meta-hydroxydiphenyl. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 12, 247-251, 1979.

TISCHER, P.C.S.F. T., NOSEDA, M.D., FREITAS, R. A., SIERAKOWSKI, M-R., DUARTE, M.E.R. Effects of iota-carrageenan on the rheological properties of starches *Carbohydrate Polymers*, 65(1), 49-57, 2006.

TORALLES, R. P., VENDRUSCOLO, J. L., VENDRUSCOLO, C.T. Reologia de purê homogeneizado de pêssgo: Efeito da temperatura e concentração. *Brazilian Journal of Food Technology*, v.9, p-1-8, 2006.

VAIKOUSI, H. & BILIADERIS, C.G. Processing and formulation effects on rheological behaviour of Barley b-glucan aqueous dispersions. *Food Chemistry*, 91, 505–516, 2005

VAN DEVENTER-SCHRIEMER, W. H., PILNIK, W. Studies on pectin degradation. *Acta Alimentaria*, 16, 143, 1987.

VIDAL, J.R.M.B. *Comportamento reológico da polpa de manga (Mangífera indica L-Keitt)* – Campinas, SP, 2000. 159p. (Tese de Doutorado).

WIKIPEDIA. *Free Enciclopedia*. Disponível em:

[http://en.wikipedia.org/wiki/Image:Purple Flowering Raspberry.JPG](http://en.wikipedia.org/wiki/Image:Purple_Flowering_Raspberry.JPG), Acesso dia: 22.01.2007.

WSSA. *Weed Science Society of America*. Disponível em: www.wssa.net, Acesso dia: 26.01.2007.

APÊNDICE

TABELA A.1. PARÂMETROS REOLÓGICOS NA TEMPERATURA DE 20°C (GAP 1.5mm) AJUSTADO PELO MODELO DE HERSCHEL-BULKLEY.

Delineamento	τ_0	K	n	η_{ap}	SSR	χ^2	R ²
1	4,12405	0,6019	0,53799	0,11126	0,1485	3,26695	0,98826
1	4,35185	0,54021	0,55543	0,11156	0,09424	2,07319	0,99255
1	3,54801	0,67886	0,5216	0,10885	0,19786	4,35295	0,9849
2	0,87439	0,0375	0,80907	0,02204	0,00642	0,14119	0,99528
2	0,89075	0,03672	0,81236	0,02411	0,00393	0,08648	0,99709
2	0,82954	0,03247	0,82742	0,02271	0,00621	0,13662	0,99511
3	2,21853	0,39625	0,62842	0,09266	0,03076	0,6768	0,99817
3	2,26597	0,33585	0,65299	0,08955	0,03493	0,76853	0,99787
3	2,09225	0,2812	0,67253	0,08223	0,03348	0,73659	0,99771
4	2,25344	0,30316	0,59014	0,06751	0,04574	1,00625	0,99258
4	2,20244	0,34233	0,57858	0,07289	0,07509	1,65191	0,99448
4	2,2977	0,3164	0,66005	0,08807	0,02853	0,62768	0,99484
5	2,87231	2,27254	0,29726	0,11599	0,15139	3,33048	0,99465
5	2,81652	1,93023	0,41342	0,09536	0,10477	2,30488	0,99587
5	2,74386	1,15301	0,43692	0,07143	0,15974	3,51436	0,993
6	1,33468	0,13784	0,67735	0,04401	0,02192	0,48224	0,99414
6	1,31578	0,10011	0,73189	0,03586	0,01564	0,34401	0,99591
6	1,23524	0,13307	0,69245	0,04413	0,01479	0,32546	0,99646
7	2,01931	0,31469	0,61106	0,07175	0,03444	0,75772	0,99599
7	2,06492	0,27063	0,62918	0,06883	0,03035	0,6676	0,99618
7	2,10579	0,29177	0,62152	0,07120	0,02683	0,59026	0,99681
8	3,82501	0,45466	0,60894	0,11181	0,07001	1,54023	0,99343
8	3,23577	0,45021	0,57689	0,09516	0,11625	2,55755	0,98993
8	2,52487	0,50407	0,54555	0,08621	0,09102	2,00248	0,99066
9	0,97123	0,12325	0,66682	0,03586	0,00936	0,20591	0,99643
9	1,03886	0,10693	0,69868	0,03667	0,01613	0,35482	0,99447
9	1,08296	0,1024	0,70168	0,03633	0,00964	0,21217	0,99652
10	1,68701	0,34812	0,52114	0,05444	0,06055	1,33206	0,99485
10	1,94406	0,40482	0,58566	0,0785	0,03487	0,76717	0,99663
10	2,25897	0,36398	0,60949	0,08181	0,03169	0,69719	0,99719

TABELA A.2. PARÂMETROS REOLÓGICOS NA TEMPERATURA DE 60°C (GAP 1.5mm) AJUSTADO PELO MODELO DE HERSCHEL-BULKLEY.

Delineamento	τ_0	K	n	η_{ap}	SSR	χ^2	R ²
1	2,38638	0,47982	0,38903	0,05171	0,03255	0,71611	0,97178
1	2,43644	0,46365	0,40464	0,0533	0,01857	0,40848	0,98655
1	2,46737	0,46569	0,40738	0,05411	0,02847	0,62643	0,97943
2	0,9671	0,02865	0,55964	0,02198	0,00511	0,11245	0,98695
2	0,90196	0,13306	0,50965	0,02257	0,01489	0,32762	0,96617
2	0,84706	0,09217	0,57766	0,02133	0,03054	0,67192	0,94061
3	1,52767	0,96865	0,37106	0,06767	0,06579	1,44729	0,98909
3	1,64229	0,97358	0,4115	0,07996	0,04598	1,01164	0,99272
3	1,54284	0,96814	0,40963	0,07809	0,03668	0,80701	0,99397
4	2,52177	0,11131	0,61077	0,04303	0,019	0,41804	0,9825
4	2,35826	0,11653	0,45995	0,04229	0,02819	0,62015	0,97816
4	2,10416	0,46053	0,55121	0,04828	0,01708	0,37578	0,98402
5	2,73200	0,5199	0,45623	0,06868	0,01961	0,43143	0,99399
5	1,88748	0,56096	0,4626	0,0651	0,02938	0,64626	0,98875
5	2,5219	0,5414	0,46462	0,06836	0,01636	0,35997	0,99585
6	1,43596	0,19375	0,52275	0,03532	0,01617	0,35571	0,98507
6	1,35437	0,21832	0,52999	0,02325	0,00894	0,19658	0,99402
6	1,48556	0,17238	0,56468	0,03751	0,01183	0,26032	0,99183
7	1,81079	0,1854	0,52702	0,03847	0,00619	0,13619	0,9964
7	1,71614	0,25728	0,52101	0,04481	0,00546	0,12019	0,99704
7	1,71614	0,20722	0,52101	0,03936	0,00546	0,12019	0,99704
8	2,55067	0,25266	0,52782	0,05335	0,02856	0,62822	0,98546
8	2,79262	0,22911	0,53505	0,05394	0,02955	0,64999	0,98335
8	2,39577	0,42572	0,54006	0,05408	0,02938	0,64636	0,98355
9	1,51375	0,04567	0,63542	0,02325	0,02014	0,44311	0,97623
9	1,33118	0,06954	0,67839	0,02871	0,01074	0,23622	0,98892
9	1,53118	0,06954	0,67839	0,03067	0,01074	0,23622	0,98892
10	1,48216	0,32993	0,52772	0,05157	0,00748	0,16455	0,99774
10	1,6482	0,39294	0,5035	0,0556	0,01868	0,41093	0,99458
10	1,45416	0,38809	0,49331	0,05142	0,01229	0,27031	0,99583

TABELA A.3. PARÂMETROS REOLÓGICOS NA TEMPERATURA DE 20°C (GAP 100µm) AJUSTADO PELO MODELO DE CASSON PARA AS POLPAS DE FRUTAS VERMELHAS CENTRIFUGADAS.

Delineamento	K _{oc}	K _c	η _{ap}	χ ²	SSR	R ²
1	0,024865	0,03625	0,03649	0,00008	0,00191	0,99701
1	0,03528	0,03693	0,03728	0,03693	0,01134	0,98247
1	0,03693	0,03349	0,03385	0,00055	0,01274	0,9762
2	0,14351	0,03442	0,03582	0,00039	0,00894	0,98407
2	0,15962	0,03728	0,04356	0,00007	0,00172	0,99736
2	0,1405	0,04218	0,04356	0,0001	0,00239	0,99667
3	0,05303	0,06845	0,06897	0,00028	0,00655	0,99701
3	0,05335	0,07317	0,07369	0,00004	0,00008	0,99965
3	0,05594	0,07003	0,07058	0,00041	0,00942	0,99589
4	0,19154	0,03302	0,03489	0,00016	0,00368	0,99484
4	0,18388	0,03355	0,03535	0,00001	0,00275	0,99479
4	0,20192	0,03241	0,03439	0,00024	0,00559	0,9887
5	0,18408	0,04652	0,04832	0,00014	0,00327	0,99677
5	0,22174	0,04631	0,04848	0,00018	0,00408	0,99594
5	0,19512	0,04189	0,0438	0,00144	0,03323	0,96095
6	0,29306	0,04633	0,0492	0,00033	0,00756	0,99491
6	0,28963	0,03967	0,0425	0,00012	0,0028	0,9962
6	0,28302	0,04557	0,04834	0,00163	0,03745	0,96274
7	0,48000	0,03471	0,03941	0,00037	0,00854	0,98501
7	0,33632	0,03394	0,03723	0,00042	0,00956	0,98948
7	0,31829	0,03189	0,035	0,00029	0,00956	0,98948
8	0,28754	0,02943	0,03224	0,00067	0,0153	0,96347
8	0,2994	0,02964	0,03257	0,00052	0,01187	0,98033
8	0,28000	0,03109	0,03383	0,00062	0,01419	0,96947
9	0,30845	0,03139	0,03441	0,00032	0,00727	0,98442
9	0,28842	0,03562	0,03844	0,00023	0,00526	0,99119
9	0,28987	0,03411	0,03695	0,00014	0,00331	0,99393
10	0,30415	0,04814	0,05112	0,00024	0,00555	0,99489
10	0,32285	0,03915	0,04231	0,00329	0,07577	0,98407
10	0,30148	0,04408	0,04703	0,001	0,02294	0,97528

TABELA A.4. PARÂMETROS REOLÓGICOS NA TEMPERATURA DE 60°C (GAP 100µm) AJUSTADO PELO MODELO DE CASSON PARA AS POLPAS DE FRUTAS VERMELHAS CENTRIFUGADAS.

Delineamento	K _{oc}	K _c	η _{ap}	χ ²	SSR	R ²
1	0,05383	0,02511	0,02564	0,00047	0,01083	0,96455
1	0,06175	0,02395	0,02455	0,0006	0,01388	0,95078
1	0,05383	0,01413	0,01466	0,00047	0,01083	0,96455
2	0,01984	0,02392	0,02411	0,0008	0,0184	0,93559
2	0,02243	0,02702	0,02724	0,00123	0,02828	0,92347
2	0,01741	0,02651	0,02668	0,00071	0,01622	0,95293
3	0,08774	0,03738	0,03824	0,00009	0,00207	0,99684
3	0,08637	0,03701	0,03786	0,00004	0,00009	0,9985
3	0,15432	0,03712	0,03863	0,00007	0,00155	0,9976
4	0,03835	0,02051	0,02089	0,00029	0,00669	0,96711
4	0,04599	0,02488	0,02533	0,0009	0,02075	0,93307
4	0,04153	0,02106	0,02147	0,00081	0,01864	0,91749
5	0,05547	0,02578	0,02632	0,00093	0,02142	0,93548
5	0,0467	0,0271	0,02756	0,00048	0,01104	0,96884
5	0,04645	0,02615	0,0266	0,00023	0,00528	0,98376
6	0,01912	0,01933	0,01952	0,00025	0,00565	0,96864
6	0,01854	0,0258	0,02598	0,00123	0,02833	0,91655
6	0,01851	0,02771	0,02789	0,00077	0,01769	0,95301
7	0,03515	0,02419	0,02453	0,00076	0,01744	0,94007
7	0,03841	0,02201	0,02239	0,00143	0,00143	0,93424
7	0,03515	0,02419	0,02453	0,00076	0,01744	0,94007
8	0,034189	0,0164	0,01673	0,00042	0,00962	0,92893
8	0,030869	0,01837	0,01867	0,00025	0,00576	0,96477
8	0,034187	0,0164	0,01673	0,00042	0,00962	0,92894
9	0,01781	0,02609	0,02626	0,00105	0,02426	0,92916
9	0,01244	0,02634	0,02646	0,00121	0,02789	0,9208
9	0,01502	0,02476	0,02491	0,00076	0,01752	0,94237
10	0,07142	0,03073	0,03143	0,00037	0,00848	0,97332
10	0,08283	0,02837	0,02918	0,00078	0,01798	0,95436
10	0,07242	0,02573	0,02644	0,00037	0,00848	0,97332

PUBLICAÇÕES

Esta é a lista de publicações realizadas levando em consideração o tempo do mestrado e doutorado, tendo em vista a progressão de nível aprovada pela 96ª Reunião do colegiado do PPGTA (Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos):

Artigos publicados em periódicos indexados internacionais

- HAMINIUK, C.W.I., SIERAKOWSKI, M-R., BRANCO, I.G., MACIEL, G.M., MASSON, M.L. Rheological study of ternary mixtures and pectic gels of red fruit pulps. *International Journal of Food Science and Technology*, doi:10.1111/j.1365-2621.2006.01311.x, 2007.
- HAMINIUK, C.W.I., SIERAKOWSKI, M-R., IZIDORO, D. R., MASSON, M.L. Rheological characterization of blackberry pulp, *Brazilian Journal of Food Technology*, 9(4), 291-296, 2006.
- HAMINIUK, C.W.I., SIERAKOWSKI, VIDAL, J. R. M. B., MASSON, M.L. Influence of temperature on the rheological behavior of whole Araçá pulp (*Psidium cattleianum* sabine), *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie – Food Science and Technology*, 39(4), 426-430, 2006.
- HAMINIUK, C.W.I., SIERAKOWSKI, M-R., MACIEL, G. M., VIDAL, J. R. M .B., BRANCO, I.G., MASSON, M.L. Rheological properties of Butia pulp. *International Journal of Food Engineering*, V. 2, n. 2, pp. 1-12, 2006.
- MASSON, M. L., MALVESTITI, M., HAMINIUK, C.W.I., REICHER, F., ANJOS, A., SIQUEIRA, A. A., Effect of Process Conditions on Composition and Properties of Pectin and Apparent Viscosity of Sterilized and Concentrated Pulp of Tomatoes, *International Journal of Food Engineering*, 1(5), 1-7, 2005.
- IZIDORO, D. R., SIERAKOWSKI, M. R., WASZCZYNSKY, N., HAMINIUK, C. W. I. , SCHEER, A. P. Sensory Evaluation and Rheological Behavior of Commercial Mayonnaise. *International Journal of Food Engineering*, v. 3, p. 1-14, 2007.

Artigos publicados em periódicos indexados nacionais

- HAMINIUK, C. W. I., OLIVEIRA, C. R. G., BAGGIO, E. C. R., MASSON, M. L. Efeito de pré-tratamentos no escurecimento das cultivares de maçã fuji e gala após o congelamento, *Ciência e Agrotecnologia*, 29(5), 1029 – 1033, 2005.
- VIDAL, J. R. M. B., SIERAKOWSKI, M-R., HAMINIUK, C. W. I., MASSON, M. L. Propriedades reológicas da polpa de manga (*Mangifera indica* L. cv. Keitt) centrifugada, *Ciência e Agrotecnologia*, 30(5), 955-960, 2006.
- HAMINIUK, C. W. I., OLIVEIRA, C. R. G., FONTOURA, P. S. G., FREITAS, R. J. S., VIDAL, J. R. M. B. Effect of freezing and osmotic dehydration on strawberry of chandler variety , *Revista Ciências Exatas e Naturais*, 6(2), 257-264, 2004.
- IZIDORO, D. R., DEMCZUK, B., HAMINIUK, C. W. I., FREITAS, R. J. S., SCHEER, A. P. Granules morphology and rheological behavior of green banana and corn starches gels. *Ciência e Agrotecnologia*, 2007 – Aceito para publicação.

Artigos completos publicados em congressos internacionais.

- HAMINIUK, C. W. I. MACIEL, G. M., SIERAKOWSKI, M. R., MASSON, M. L. Influence of temperature on apparent viscosity and pectic fractions of whole cattley guava pulp. In: Intrafood - Effost Conference, 2005, Valência. Proceedings INTRAFood. p. 671-674.
- HAMINIUK, C. W. I. SCHEER, A. P. Estudo do efeito da água em emulsões de petróleo. In: Rio Oil & Gas Expo and Conference, Rio de Janeiro. Proceedings RiOl Oil & Gas Conference. p. 1-8, 2006.
- MACIEL, G. M., VANDENBERGHE, L. P. S., HAMINIUK, C. W. I., PACA, J., SOCCOL, C. R. Xylanase production in solid-state fermentation using agroindustrial residues with *Aspergillus niger*. In: Chisa, Proceedings of 17th International Congress of Chemical Engineering, 2006.